

การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวด้วยวิธีฟังก์ชันนัล  
ความหนาแน่นและการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์เพื่อการพัฒนา  
ไฮบริดซูเปอร์คาปาซิเตอร์

STRUCTURAL, ENERGATIC AND SURFACE PROPERTIES OF COPPER OXIDE  
NANOWIRES BY DFT CALCULATIONS AND SYNTHESIS FOR  
HYBRID SUPERCAPACITOR

ศรานันท์ เขียวเมธาวงศ์  
SARANUNT TEANMETAWONG

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2558

การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวด้วยวิธีฟังก์ชันนัล  
ความหนาแน่นและการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์เพื่อการพัฒนา  
ไฮบริดซูเปอร์คาปาซิเตอร์

ศรานันท์ เขียวเมธาวงศ์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุนาโน  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2558

STRUCTURAL, ENERGETIC AND SURFACE PROPERTIES OF COPPER OXIDE  
NANOWIRES BY DFT CALCULATIONS AND SYNTHESIS FOR  
HYBRID SUPERCAPACITOR

SARANUNT TEANMETAWONG

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
BACHELOR OF ENGINEERING  
IN NANOMATERIAL ENGINEERING  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2015

COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

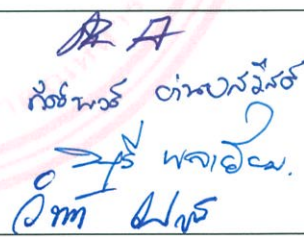
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
โครงการพิเศษ


หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวด้วยวิธีฟังก์ชันนัล ความหนาแน่นและการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์เพื่อการพัฒนาไฮบริดซูเปอร์คาปาซิเตอร์

Special Project Title Structural, Energetic and Surface Properties of Copper Oxide Nanowires by DFT Calculations and Synthesis for Hybrid Supercapacitor

นักศึกษา นางสาวศรานันท์ เขียรเมธาวงศ์  
รหัสประจำตัว 55110048  
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน  
ปีการศึกษา 2558  
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. มยุรี พลเยี่ยม  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ	
ดร. กิตติพงษ์ อำนวยสวัสดิ์	
ดร. มยุรี พลเยี่ยม	
ผศ.ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์	

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชูดีไพจิตร)  
หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วันที่..... ๒๗ ..เดือน..... สิงหาคม..... พ.ศ. 2559

โครงการพิเศษเรื่อง	การจำลองโมเลกุลเพื่อศึกษาเงื่อนไขการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่เหมาะสมเพื่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นซูเปอร์คาปาซิเตอร์
นักศึกษา	นางสาวศรานั้นท์ เขียรเมธาวงศ์
ประจำตัว	55110048
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. มยุรี พลเยี่ยม
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์

### บทคัดย่อ

ซูเปอร์คาปาซิเตอร์เป็นหนึ่งในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่ได้รับความสนใจวิจัยและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จากสมบัติที่ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูง สามารถอัดและคายประจุได้อย่างรวดเร็ว มีอายุการใช้งานนานและยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยวัสดุที่นิยมนำมาใช้ประกอบเป็นขั้วอิเล็กโทรด ได้แก่ วัสดุคาร์บอนซึ่งมีข้อดีคือมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง ส่วนวัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์และกลุ่มพอลิเมอร์นำไฟฟ้าก็มีข้อดีคือให้ค่าความหนาแน่นของพลังงานที่สูง ในปัจจุบันนี้เพื่อประสิทธิภาพของซูเปอร์คาปาซิเตอร์ที่ดียิ่งขึ้นจึงมีความพยายามในการรวมเอาข้อดีทั้งสองพัฒนาเป็นขั้วไฮบริดระหว่างวัสดุคาร์บอน เช่น ท่อนาโนคาร์บอน และโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ เช่น คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ ทำให้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุไฮบริดนี้เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก ด้านการสังเคราะห์ด้วยวิธีการต่างๆ แต่ทั้งนี้ก็ยังขาดความเข้าใจอันดีต่อโครงสร้างและสมบัติที่ดีในระดับโมเลกุลของวัสดุไฮบริดนี้ ซึ่งการคำนวณทางทฤษฎีได้รับการยอมรับว่า เป็นวิธีการที่แม่นยำและมีประสิทธิภาพสูง ทำให้ได้ข้อมูลเบื้องต้นที่สำคัญในเวลาอันรวดเร็วและเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการออกแบบการทดลอง ในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็นสองส่วนหลัก ได้แก่ การทดลองการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ด้วยเทคนิคเทอร์มอลออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส และทำการจำลองโมเลกุลเพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและพลังงานพื้นผิวด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นด้วยโปรแกรม VASP เปรียบเทียบกับ Material Studio 8.0 ของ (1) ระบบโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์แบบโมโนคลินิกเพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและพลังงาน (2) ระบบโครงสร้างระนาบพื้นผิวดัชนีต่ำ (Low index surface) ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์เพื่อศึกษาพลังงานพื้นผิวและการจัดเรียงอะตอมบนพื้นผิวของโครงสร้างที่เป็นไปได้ ได้แก่ ระนาบ (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), (101) และ (011) และ (3) ระบบคาร์บอนอะตอมบนพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างบริเวณต่อของวัสดุไฮบริด จากผลการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์โครงสร้างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ด้วยเทคนิคเทอร์มอลออกซิเดชัน และการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

พบว่าระนาบที่พบมากที่สุดของคอปเปอร์ออกไซด์ออกไซด์นาโนไวร์คือระนาบ (111) ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณที่ให้ค่าพลังงานพื้นผิวต่ำสุด

Special Project Title	Structural, Energetic and Surface Properties of Copper Oxide Nanowires by DFT Calculations and Synthesis for Hybrid Supercapacitor
Student	Saranunt Teanmetawong
Student ID	55110048
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2015
Special Project Advisor	Dr. Mayuree Phonyiem
Special Project Co-Advisor	Assistant Professor Dr. Winadda Wongwiriyan

### Abstract

Supercapacitors has received much attention as one of the most promising energy storage device due to their high specific capacitance, fast charging/discharging, long cycle life and non-toxicity. Supercapacitors can be classified by types of electrode materials which have been widely used are; carbon nanomaterials with provided high specific surface area and pore volume led to high specific capacitance, metal-oxide based and conducting polymer materials with obtained high energy density. Nowadays, many attempts have been made to increase performance of electrode materials by combined both preferred properties from carbon nanomaterials such as carbon nanotube (CNTs) with various metal oxides such as copper oxide nanowires (CuO NWs) as a so-called hybrid electrode material. Although many synthesis methods have been investigated but it is still lack information about structural and related good properties of this kind of materials especially at the molecular level. Computational studies have been recognized due to precise and efficient of calculation or prediction some important properties in a short time and particularly helpful to design the desired experiments. In the present study is divided into 2 main parts there are to synthesis CuO NWs via thermal oxidation process at the temperature of 400 and 500 °C and computational simulations based on Density Functional Theory (DFT) calculations compare the results by VASP and Material Studio 8.0 packages which compose of 3 system: (1) monoclinic CuO crystal structure to study structural and energetic properties (2)

different low index surfaces, (111), ( $\bar{1}11$ ), (101) and (011) of CuO nanowires to study surface energy and atoms orientation on each surface and (3) Carbon atom adsorption on CuO surface to study structural properties at interface of hybrid electrode material. According to the experiment, we can synthesis CuO nanowires by thermal oxidation process and the XRD pattern shown that the most preferable plane of CuO nanowires is ( $\bar{1}11$ ) which is good agreement with the lowest surface energy by first principal calculations.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือ ความสนับสนุน และความเอาใจใส่ของอาจารย์ที่ปรึกษา ได้แก่ ดร. มยุรี พลเยี่ยม และ ผศ.ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์ ซึ่งเป็นผู้กำหนดกรอบงานศึกษาวิจัยนี้ และเป็นผู้ให้คำแนะนำที่ตลอดทั้งการศึกษาวิจัย ซึ่งเป็นโอกาสที่ดีในการเริ่มศึกษาในด้านนี้ ข้าพเจ้าจึงขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

นอกจากนั้นแล้ว ขอขอบคุณคำแนะนำที่ดีจาก บิดา มารดา นางสาว ปวีณา ดุลยเสรี พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคนในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังแห่งนี้ ที่ให้กำลังใจ ความปรารถนาดี และความช่วยเหลือในด้านต่างๆ สำหรับการทำงานวิจัยนี้

ศรานันท์ เรียร์เมธาวงศ์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญภาพ.....	XI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของการศึกษาวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย.....	3
1.3 กรอบแนวคิดในการวิจัย.....	3
1.4 ขอบเขตของการศึกษาวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย.....	4
1.5.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
1.5.2 ระยะเวลาของการศึกษาวิจัย.....	4
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	6
2.1 คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ (Copper oxide nanowires).....	6
2.1.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	6
2.1.2 สมบัติพื้นฐานของคอปเปอร์ออกไซด์.....	8
2.1.2.1 แถบพลังงานไฟฟ้า (Electronic band structure).....	8
2.1.2.2 สมบัติทางแสง (Optical properties).....	9
2.1.2.3 ความนำไฟฟ้า (Electronic conductivity).....	10
2.1.2.4 สมบัติทางแม่เหล็ก (Magnetic properties).....	11
2.1.3 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้.....	11
2.1.3.1 แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Lithium-ion battery ).....	11
2.1.3.2 เซ็นเซอร์ตรวจจับก๊าซ (Gas sensor).....	12
2.1.3.3 เซลล์สุริยะ (Solar cell).....	13
2.1.3.4 ซุปเปอร์คาปาซิเตอร์ (Supercapaitors).....	13

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2 โครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์.....	14
2.2.1 ระบบโครงสร้างผลึก (Crystal structure system).....	14
2.2.2 กลุ่มสเปซ และแลตทิซพารามิเตอร์ (Space group and lattice parameter).....	17
2.2.3 แลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal space).....	18
2.2.4 อะตอมในผลึกคอปเปอร์ออกไซด์.....	19
2.3 โครงสร้างของพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์.....	19
2.3.1 ระนาบในผลึก (Crystallographic planes).....	19
2.3.2 ความหนาระนาบ (Slab thickness).....	20
2.3.3 ระนาบที่สำคัญของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	21
2.3.4 ประเภทของอะตอมบนพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	22
2.3.5 ความบกพร่องบนพื้นผิว (Defect on surface).....	22
2.3.6 การดูดซับบนพื้นผิว (Adsorption on surface).....	23
2.3.6.1 ประเภทของการดูดซับ.....	23
2.3.6.2 ตำแหน่งที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	24
2.3.6.3 พลังงานการดูดซับ.....	25
2.4 ท่อนาโนคาร์บอน.....	25
2.4.1 ประเภทของท่อนาโนคาร์บอน.....	25
2.4.2 กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน.....	27
2.5 เครื่องมือวิเคราะห์.....	28
2.5.1 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM).....	28
2.5.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD).....	29
2.5.3 เครื่องมือวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical).....	30
2.6 ทฤษฎีในการคำนวณ (computational method).....	30
2.6.1 ระบบที่มีหลายอนุภาค (Many body).....	30
2.6.2 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory).....	31
2.6.3 เงื่อนไขขอบเขตแบบซ้ำกัน (Periodic Boundary Condition: PBC).....	31

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6.4 การคำนวณเซลฟ์คอนซิสเทนท์ฟิลด์ (Self-consistent field: SCF calculation).....	32
2.6.5 ฟังก์ชันในการคำนวณ.....	33
2.4.5.1 Local functional.....	33
2.4.5.2 Semilocal functional.....	33
2.4.5.3 Orbital functional and other nonlocal approximation..	33
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	34
3.1 โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณ.....	34
3.1.1 VASP.....	34
3.1.2.1 ขั้นตอนการคำนวณ.....	34
3.1.2.2 คำสั่งลินุกซ์ (Linux).....	35
3.1.2.3 อินพุตไฟล์สำหรับการคำนวณด้วย VASP.....	36
3.1.2.4 พารามิเตอร์ที่สำคัญของไฟล์ INCAR.....	38
3.1.2 Material studio 8.0 .....	39
3.2 การคำนวณ.....	39
3.2.1 การหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการคำนวณ.....	40
3.2.2 โครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์.....	40
3.2.3 พื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	43
3.3 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	44
3.3.1 อุปกรณ์และสารเคมี.....	44
3.3.2 ขั้นตอนการทดลอง.....	45
3.3.3 เครื่องมือวิเคราะห์.....	46
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	49
4.1 การคำนวณคอปเปอร์ออกไซด์.....	49
4.1.1 พารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการคำนวณ.....	49
4.1.2 สมบัติทางโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์.....	51

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.3 สมบัติทางโครงสร้างของพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	54
4.1.3.1 ระยะเวลาที่เสถียรของคอปเปอร์ออกไซด์.....	54
4.1.3.2 ประเภทของอะตอมบนระนาบที่สำคัญ.....	56
4.2 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	59
4.2.1 ผลของอุณหภูมิ.....	59
4.2.2 การวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้าเคมี โดยเทคนิค CV.....	61
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและแนวทางการพัฒนา.....	63
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	63
5.1.1 การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น.....	63
5.1.2 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	63
5.2 แนวทางการพัฒนา.....	64
บรรณานุกรม.....	65
ภาคผนวก.....	68
ประวัติผู้เขียน.....	71

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตารางโครงผลึกของระบบผลึกทั้ง 7 แบบ.....	16
2.2 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่สำคัญของโครงสร้างคอปเปอร์.....	18
2.3 ตารางเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพ และทางเคมี.....	24
2.4 การเปรียบเทียบคุณสมบัติของ SWNTs และ MWNTs.....	26
3.1 คำสั่งลิ้นชักพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณ.....	35
3.2 ลักษณะของโครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์กับ space group ของแต่ละโครงสร้าง.....	40
3.3 การเปรียบเทียบคุณสมบัติของแต่ละฟังก์ชันนัล.....	42
3.4 ตารางแสดงลักษณะการจำลองพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์ในแต่ละระนาบ.....	44
4.1 ตารางเปรียบเทียบพลังงานและโครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่แตกต่างกันจากโปรแกรมและฟังก์ชันนัล เปรียบเทียบกับผลการทดลอง.....	52
4.2 การเปรียบเทียบพลังงานของแต่ละระนาบ.....	55

# สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่โตขึ้นบนของฐานรองรับ (a) TEM grid (b) บริเวณด้านบนของพื้นผิว และ (c) บริเวณขอบ.....	6
2.2 กลไกการใช้คาร์บอนคะตะลิสต์และก๊าซออกซิเจนตั้งแต่ชนิดต่างๆ ในการสังเคราะห์ คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ จากเงื่อนไข (a) Cu@air, (b) Cu@ozone, (c) C-Cu@air และ (d) C-Cu@ozone.....	7
2.3 ภาพถ่าย SEM ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ จากเงื่อนไข (a) Cu@ozone (b) C-Cu@air และ (c) C-Cu@ozone ที่อุณหภูมิ 500 °C.....	8
2.4 การคำนวณ DOS จากฟังก์ชัน LSDA (เส้นประ) และ LSDA+U (เส้นทึบ) โดย DOS บวกและลบ หมายถึง การสปินขึ้นและลง ตามลำดับ และตำแหน่งค่าพลังงานเท่ากับ 0 หมายถึง แถบเฟอร์มิ (Fermi level).....	9
2.5 สเปกตรากการดูดกลืน (Adsorption spectra) แสงในช่วงยูวีของคอปเปอร์ออกไซด์ (a) นาโนรอด (Nanorod) (b) นาโนริบบอน (Nanoribbons) จากการเตรียมที่ 50 °C (c) นาโนริบบอน จากการเตรียมที่อุณหภูมิห้อง (d) ทรงกลมจากการเตรียมที่ 100 °C (e) ดอกไม้ และ (f) ทรงกลมจากการเตรียมที่อุณหภูมิห้อง.....	10
2.6 โครงสร้างทางกายภาพของ LIB และกระบวนการเคมีระหว่างการรับและคายประจุ.....	12
2.7 ประสิทธิภาพการทำงานของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะโครงสร้างต่าง ๆ กัน.....	12
2.8 กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ตรวจจับก๊าซ NH <sub>3</sub> และ NO <sub>2</sub> .....	13
2.9 โครงสร้างของเซลล์สุริยะแบบสีย้อมไวแสง (Dyed sensitized solar cell; DSSC).....	13
2.10 ภาพไดอะแกรมของซูโดตาร์ทาซิเตอร์.....	14
2.11 ยูนิตเซลล์ในระบบแกน x y z ที่มีความยาวตามแกน (a b c) และมุมระหว่างแกน ( $\alpha \beta \gamma$ ).....	15
2.12 ภาพรวมการจำแนกชนิดของผลึก.....	15
2.13 รูปร่างยูนิตเซลล์ของแต่ละระบบผลึก.....	16
2.14 ตัวอย่างลักษณะโครงสร้าง สำหรับวัสดุระดับนาโน.....	17
2.15 ตัวอย่างการเปรียบเทียบระหว่างแลตทิซจริงและแลตทิซส่วนกลับ.....	18
2.16 ภาพโครงสร้างโมเลกุลคอปเปอร์ออกไซด์.....	19
2.17 ตัวอย่างดัชนีมิลเลอร์ พื้นผิว (111) จุดตัด a, a, a.....	20
2.18 โครงสร้างของพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์ที่ระนาบต่างๆกัน.....	21
2.19 โครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (111).....	22
2.20 ลักษณะความบกพร่องบนพื้นผิวระนาบ.....	23

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.21 ลักษณะการดูดซับโมเลกุลบนพื้นผิว.....	24
2.22 ภาพการเผื่อนระนาบ CuO (111) (a) ด้านข้าง และ (b) ด้านบน.....	25
2.23 ท่อนาโนคาร์บอนประเภท (a) SWMTs และ (b) MWNTs.....	26
2.24 โครงสร้างเตา CVD อย่างง่าย.....	27
2.25 กลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนแบ่งเป็น (a) Tip-growth model และ (b) Base-growth model.....	28
2.26 โครงสร้างโดยสังเขปที่อธิบายการทำงานของ SEM.....	29
2.27 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผ่านระนาบผลึก.....	30
2.28 ตัวอย่างของยูนิเซลล์ที่อยู่ภายในระบบใหญ่.....	31
2.29 ขั้นตอนวิธีการวนซ้ำรอบ.....	32
3.1 การเข้าใช้งานและเลือกเซิร์ฟเวอร์สำหรับการเชื่อมต่อโดยโปรแกรม PuTTY .....	34
3.2 การเข้าใช้งานด้วยโปรแกรม winSCP .....	35
3.3 ตัวอย่างอินพุตไฟล์ POSCAR ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์.....	36
3.4 ตัวอย่างอินพุตไฟล์ POTCAR ที่ใช้ในการคำนวณ โดย (a) คอปเปอร์ และ (b) ออกซิเจน..	37
3.5 ตัวอย่างไฟล์อินพุตไฟล์ INCAR ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์.....	37
3.6 ตัวอย่างไฟล์อินพุตไฟล์ KPOINTS ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์....	38
3.7 ตัวอย่างไฟล์อินพุตไฟล์คำสั่งคำนวณ ที่ใช้กับระบบโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์.....	38
3.8 แผนงานในการคำนวณระบบคอปเปอร์ออกไซด์.....	39
3.9 โครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ กลุ่มสเปซที่ 15: C2/c โดยทรงกลมขนาดเล็กสีขาว และ ทรงกลมขนาดใหญ่สีดำ แสดงถึงอะตอมคอปเปอร์และออกซิเจน ตามลำดับ.....	41
3.10 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการสร้างโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์.....	42
3.11 การจำลองพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (111) ด้วยขนาดซูเปอร์เซลล์ 1x1 โดย อะตอมคอปเปอร์และอะตอมออกซิเจน แสดงด้วยทรงกลมสีน้ำเงินและแดง ตามลำดับ....	43
3.12 (a) เครื่องกำเนิดไอโซน และ (b) เตาเผาที่ใช้สังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์.....	45
3.13 ลักษณะแผ่นคอปเปอร์ที่ใช้เป็นขานรองรับในการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์....	45
3.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์....	46
3.15 เครื่องมือวิเคราะห์ SEM.....	46
3.16 เครื่องมือวิเคราะห์ XRD.....	47

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.17 เครื่องมือวิเคราะห์ Potentiostat.....	48
3.18 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV ด้วยเครื่องมือ Potentiostat โดยขั้วไฟฟ้า ดำ และแดง แสดงถึง ขั้ว RE, CE และ WE ตามลำดับ.....	48
4.1 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง ENCUT ตั้งแต่ 250 – 600 eV กับพลังงานรวมของระบบ....	49
4.2 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง Kpoints ตั้งแต่ค่า 4 – 14 กับพลังงานรวมของระบบ.....	50
4.3 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a ตั้งแต่ 4.1 – 6.0 กับพลังงานรวมของระบบ.....	51
4.4 โครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ ที่คำนวณด้วยโปรแกรมและฟังก์ชันนัลที่ต่างกัน โดย (a) โครงสร้างก่อนการคำนวณ (b) MS: LDA (c) MS: GGA, (d) MS: GGA+U (e) MS: HSE03 (f) MS: HSE06 และ (g) VASP: GGA ที่มุมมองต่างกัน.....	52
4.5 ลักษณะการเฉือนระนาบที่สำคัญของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ทั้ง 3 ระนาบ.....	54
4.6 ระนาบที่สำคัญของคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งอักษรพิมพ์ใหญ่ หมายถึง โครงสร้างก่อนการคำนวณ และอักษรพิมพ์เล็ก หมายถึง โครงสร้างหลังการคำนวณ โดย (A,a) ระนาบ (111), (B,b) ระนาบ ( $\bar{1}11$ ), (C,c) ระนาบ (101) และ (D,d) ระนาบ (011).....	55
4.7 ลักษณะระนาบ ( $\bar{1}11$ ) ที่ขนาดซูปเปอร์เซลล์ 2x2 โดย (a) มุมมองด้านข้าง และ (b) พื้นผิวด้านบนสุดของระนาบ.....	56
4.8 ลักษณะระนาบ (111) ที่ขนาดซูปเปอร์เซลล์ 2x2 โดย (a) มุมมองด้านข้าง และ (b) พื้นผิวด้านบนสุดของระนาบ.....	57
4.9 กราฟแสดงค่าพลังงานรวมที่แต่ละตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนของระนาบ (111).....	58
4.10 ภาพถ่าย SEM ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 500 °C โดยใช้อัตราการไหล 15 mL/min โดยอักษรพิมพ์ใหญ่และเล็ก หมายถึงกำลังขยายต่ำและสูง ตามลำดับ.....	59
4.11 กราฟ XRD ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C.....	60
4.12 กราฟ CV ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่อัตราการสแกน 5, 20 และ 100 mV s <sup>-1</sup> .....	61
4.13 กราฟ CV ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 °C ที่อัตราการสแกน 5, 20 และ 100 mV s <sup>-1</sup> .....	61
4.14 กราฟ CV ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C ที่อัตราการสแกน 100 mV s <sup>-1</sup> .....	62

## สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
ก.1 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์บนแหล่งคอปเปอร์คือ แผ่นคอปเปอร์ที่เคลือบด้วยชั้นกราฟีน ซึ่งใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์คือ อุณหภูมิ 400 °C และอัตราการไหลของก๊าซเป็น 15 mL/min โดย (a) ภาพกำลังขยายต่ำ และ (b) ภาพกำลังขยายสูง.....	69
ก.2 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์บนแหล่งคอปเปอร์คือ แผ่นคอปเปอร์ที่เคลือบด้วยชั้นกราฟีน ซึ่งใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์คือ อุณหภูมิ 500 °C และอัตราการไหลของก๊าซเป็น 15 mL/min โดย (a) ภาพกำลังขยายต่ำ และ (b) ภาพกำลังขยายสูง.....	70

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของการศึกษาวิจัย

ในปัจจุบันเทคโนโลยีได้มีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็ว ทำให้ความต้องการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นกว่าในอดีตอย่างมาก ผู้คนมีความต้องการอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (Energy storage) ที่นานยิ่งขึ้น เช่น อุปกรณ์เสริมสำหรับพกพาที่เก็บพลังงานได้มาก แต่ในขณะเดียวกันต้องมีขนาดเล็ก สะดวกต่อการพกติดตัว เพื่อใช้ควบคู่กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ [1] นาโนเทคโนโลยีจึงเป็นส่วนสำคัญในการประดิษฐ์อุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น เนื่องจากโครงสร้างที่ได้เปรียบของวัสดุนาโน (Nano materials) ในด้านพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (Surface to volume) ที่สูงกว่าวัสดุทั่วไป (Bulk materials) เป็นอย่างมาก จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ (Supercapacitor) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีสมัยใหม่ ที่มาแทนที่อุปกรณ์เก็บพลังงานที่ใช้กันอย่างแพร่หลายตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันนั่นคือ แบตเตอรี่ (Battery) และตัวเก็บประจุ (Capacitor) [2] เนื่องจากซูเปอร์คาปาซิเตอร์มีคุณสมบัติที่โดดเด่นกว่าอุปกรณ์เก็บพลังงานที่ได้กล่าวมาข้างต้น ในด้านของความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ความหนาแน่นของพลังงานที่มากกว่า ความสามารถในการรับและคายประจุของอุปกรณ์ที่รวดเร็ว และอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่า อีกทั้งยังมีความเสถียร [3] จึงเป็นเทคโนโลยีที่น่าสนใจที่จะนำมาพัฒนาให้มีประสิทธิภาพ และเสถียรภาพที่ดีในการทำงาน โดยซูเปอร์คาปาซิเตอร์นี้สามารถแบ่งออกตามกลไกการทำงานได้ 2 ประเภท คือ ซูเปอร์คาปาซิเตอร์เคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors: EDLC) ซึ่งอาศัยหลักการดูดซับไฟฟ้าสถิตย์เชิงฟิสิกส์ (Physical electrostatic adsorption) โดยขั้วไฟฟ้ามักทำจากวัสดุคาร์บอน (Carbon-based materials) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เช่น กราฟีน (Graphene) [4] และท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes: CNTs) [5] และซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudocapacitor) มีหลักการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ คืออาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical หรือ Redox reaction) ขั้วไฟฟ้าทำได้จากทั้งโลหะออกไซด์ (Metal oxide) เช่น แมงกานีสไดออกไซด์ (Manganese dioxide:  $MnO_2$ ) [6] และคอปเปอร์ออกไซด์ (Copper Oxide:  $CuO$ ) [7] และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conductive polymer) [8] ซึ่งจะให้ความจุจำเพาะ และความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) ที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับซูเปอร์คาปาซิเตอร์เคมีสองชั้น การศึกษาวิจัยในปัจจุบัน นิยมศึกษาซูเปอร์คาปาซิเตอร์ประเภทใหม่ ที่รวมข้อดีของทั้งประเภทเคมีสองชั้น และซูโดคาปาซิเตอร์เข้าด้วยกัน เรียกว่า ไฮบริดซูเปอร์คาปาซิเตอร์ (Hybrid supercapacitor)

วัสดุขั้วไฟฟ้าเป็นหัวใจสำคัญของประสิทธิภาพสำหรับอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ โดยคุณสมบัติของวัสดุขั้วไฟฟ้าที่ดีควรมีลักษณะดังนี้ มีพื้นที่ผิวสูง เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี และขนาดของรู

พรมมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ [4] ดังนั้นการพัฒนาอุปกรณ์ดังกล่าว ทำได้จากการเลือกใช้วัสดุ  
 วัสดุไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติเหมาะสม และมีประสิทธิภาพ

เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นของท่อนาโนคาร์บอน ในด้านของพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ความมี  
 เสถียรภาพทางเคมี และเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี และคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ (CuO nanowires) คือ  
 พบได้มาก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีความเสถียรทางไฟฟ้าเคมีสูง จึงเป็นสาเหตุใน  
 การเลือกศึกษาวัสดุผสม (Composite materials) ทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์  
 และท่อนาโนคาร์บอน ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ในการศึกษาวิจัยนี้ ดังที่กล่าว  
 มาข้างต้นว่า การพัฒนาประสิทธิภาพของซูเปอร์คาปาซิเตอร์นั้น จำเป็นต้องมีวัสดุขั้วไฟฟ้าที่  
 เหมาะสมและมีประสิทธิภาพ ดังนั้นจึงต้องหาโครงสร้างที่เหมาะสมของสารทั้ง 2 ชนิด ตลอดจน  
 สมบัติของสารทั้ง 2 ชนิดที่มีต่อกันบริเวณรอยต่อ (Interface) แต่ในการทดลองจริงนั้น การหา  
 เงื่อนไขการสังเคราะห์สารเพื่อให้ได้โครงสร้างที่เหมาะสมนั้นต้องใช้เวลาาน อีกทั้งยังเป็นการ  
 สิ้นเปลืองสารตั้งต้นโดยไม่จำเป็น ในการศึกษาวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธีการคำนวณเชิงพลังงานและ  
 โครงสร้าง โดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory: DFT) ด้วย  
 โปรแกรม Vienna Ab-Initio Simulation Package: VASP) ซึ่งผลการคำนวณที่ได้จะเป็นแนวโน้ม  
 ของการทำทดลองจริงและช่วยในการวิเคราะห์ตัวแปรบางอย่างที่ไม่สามารถหาได้จากผลการ  
 ทดลองจริง อาจกล่าวได้ว่า ทฤษฎีการคำนวณนี้เปรียบเสมือนเครื่องมือที่สามารถช่วยในการออกแบบ  
 การทดลองจริง เพื่อให้บรรลุผลการทดลองตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ  
 สำหรับพื้นที่ผิวที่ไวต่อปฏิกิริยาและอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิว [9] รวมถึงสามารถลดต้นทุนและเวลาที่  
 ต้องเสียไปจากการทดลองจริงได้อีกด้วย การคำนวณนี้เป็นการแสดงให้เห็นถึงสิ่งที่เกิดขึ้นภายใน  
 โครงสร้างระดับอะตอม และโมเลกุลของโครงสร้างที่เลือกศึกษา ซึ่งจากการค้นคว้างานวิจัยต่าง ๆ  
 พบว่างานวิจัยเกี่ยวกับขั้วไฮบริดที่มาจากการคำนวณนั้นมีน้อยมาก งานวิจัยนี้จึงสนใจการคำนวณใน  
 ระดับ เพื่อให้เกิดความเข้าใจต่อโครงสร้างและสมบัติของขั้วไฮบริดนั้น ๆ มากขึ้น โดยศึกษาโครงสร้าง  
 ของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งใน 1 ยูนิตเซลล์ประกอบด้วย 4 หน่วยสูตร มีระบบผลึกโมโนคลินิก  
 กลุ่มสเปซที่ 15 C2/c และทำนายผลทางไฟฟ้า ได้แก่ ค่าพลังงานแถบว่าง (Energy gap) และความ  
 หนาแน่นของสถานะ (Density of state) นอกจากนี้ยังให้ความสนใจกับระนาบพื้นผิวดัชนีต่ำ (Low  
 index surface) และทำการจำลองขั้วไฮบริดในระดับอะตอมขึ้นระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์  
 และท่อนาโนคาร์บอน รวมถึงสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่อุณหภูมิสูงด้วยเทคนิคเทอร์มอล  
 ลอกซิเดชันร่วมด้วย เพื่อเป็นการยืนยันระนาบที่พบมากที่สุดของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ โดย  
 ก่อนการคำนวณต้องเข้าใจในพารามิเตอร์ต่าง ๆ และได้พารามิเตอร์ที่มีความเหมาะสมในการคำนวณ  
 ของระบบ เพื่อให้ได้ผลการคำนวณที่ถูกต้องและแม่นยำที่สุด เพื่อเป็นที่มาของโครงสร้างคอปเปอร์  
 ออกไซด์นาโนไวร์ที่เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง พลังงาน และไฟฟ้า ของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ โดยการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ที่ใช้แพ็คเกจการคำนวณที่ต่างกัน
- 1.2.2 เพื่อศึกษาโครงสร้างที่มีโอกาสเกิดขึ้นมากที่สุดของระนาบดัดชนิดต่างๆ ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์
- 1.2.3 เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก และสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ ที่มีผลจากอุณหภูมิที่ต่างกัน ด้วยการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์มอลออกซิเดชัน

## 1.3 กรอบแนวคิดในการวิจัย

จากข้อดีของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์และท่อนาโนคาร์บอนที่ได้กล่าวไปข้างต้น ทำให้การศึกษานี้ให้ความสนใจในการศึกษาข้อไฟฟ้าที่ทำจากวัสดุผสมทั้งสองชนิดดังที่กล่าวมาประยุกต์ใช้เป็นข้อไฟฟ้าของอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ แต่อย่างไรก็ตามการอธิบายการส่งต่อสมบัติทางไฟฟ้าระหว่างรอยต่อของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์และท่อนาโนคาร์บอนนั้น ยังไม่สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจนในระดับอะตอม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเบื้องต้นที่บริเวณรอยต่อดังกล่าว ผ่านการคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลความหนาแน่น รวมถึงศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการทำงานในการประยุกต์เป็นอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ร่วมด้วย นอกจากนั้นยังทำการทดลองสังเคราะห์สารและประยุกต์เป็นอุปกรณ์ เพื่อรองรับผลการคำนวณอีกด้วย

## 1.4 ขอบเขตของการศึกษาวิจัย

ในการศึกษานี้ อาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นในการจำลองโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ และระนาบพื้นผิวดัดชนิดต่างๆของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ ที่มีขนาดซูเปอร์เซลล์ (Supercell) เท่ากับ  $1 \times 1$  ซึ่งพื้นผิวดัดนั้นประกอบไปด้วยระนาบที่สำคัญต่าง ๆ ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ พื้นผิวนี้อธิบายเป็นฐานรองรับให้กับท่อนาโนคาร์บอน การจำลองรอยต่อดังกล่าว เพื่อศึกษาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อ โดยมีการคำนวณและวิเคราะห์ผลเชิงพลังงาน

อีกหนึ่งการศึกษาคือ การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ด้วยเทคนิคเทอร์มอลออกซิเดชันจากแผ่นคอปเปอร์ และวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้าเคมีของอุปกรณ์ในเบื้องต้น

## 1.5 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย

### 1.5.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- แผนงานที่ 1 ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย (literature review)
- แผนงานที่ 2 จำลองโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น และศึกษาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมกับระบบ รวมถึงศึกษาสมบัติทางพลังงานและโครงสร้าง
- แผนงานที่ 3 ศึกษาผลกระทบจากการคำนวณด้วยฟังก์ชันชัลและสภาพแม่เหล็กที่ต่างกันทางด้านพลังงาน โครงสร้าง และสมบัติทางไฟฟ้า
- แผนงานที่ 4 ศึกษาและจำลองการจัดเรียงโครงสร้างบนพื้นผิวระนาบผลึกต่าง ๆ ที่สำคัญของโครงสร้างคอปเปอร์ออกไซด์ รวมถึงการจำลองการดูดซับอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์
- แผนงานที่ 5 สังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ด้วยเทคนิค เทอร์มอลออกซิเดชัน ร่วมกับการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีเบื้องต้น

### 1.5.2 ระยะเวลาของการศึกษาวิจัย

ลำดับการ ศึกษาวิจัย	ระยะเวลา									
	ส.ค. 2558	ก.ย. 2558	ต.ค. 2558	พ.ย. 2558	ธ.ค. 2558	ม.ค. 2559	ก.พ. 2559	มี.ค. 2559	เม.ย. 2559	พ.ค. 2559
แผนงานที่ 1										
แผนงานที่ 2										
แผนงานที่ 3										
แผนงานที่ 4										
แผนงานที่ 5										

## 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาวิจัย

- 1.6.1 มีความเข้าใจในเทคนิค และวิธีการในการคำนวณด้วยทฤษฎีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น
- 1.6.2 สามารถอธิบายความแตกต่างทางด้านโครงสร้างในแต่ละระนาบของพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ได้ โดยอาศัยการจำลองและการคำนวณทางด้านพลังงาน

- 1.6.3 ทราบถึงการจัดเรียงโครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ พื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ระนาบที่พบมากที่สุด และท่อนาโนคาร์บอนด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น
- 1.6.4 ทราบถึงปัจจัยด้านโครงสร้าง พลังงาน และสมบัติทางไฟฟ้าที่มีผลต่อซูเปอร์คาปาซิเตอร์บริเวณรอยต่อระหว่างพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ และท่อนาโนคาร์บอน

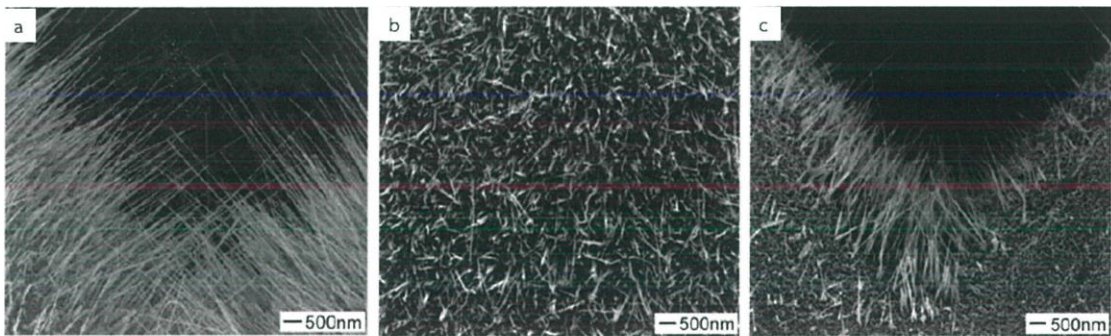
## บทที่ 2

# ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ (copper oxide nanowires)

#### 2.1.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

สำหรับการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ด้วยกระบวนการเทอร์มอลออกซิเดชัน (Thermal oxidation) นั้นมักจะเป็นการให้ความร้อนบนฐานรองรับที่เป็นคอปเปอร์ ภายใต้อากาศ โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างคอปเปอร์บนฐานรองรับ และอะตอมออกซิเจนในอากาศ เพื่อผลลัพธ์ที่คาดหวังคือ คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ ซึ่งการเจริญเติบโตคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์นี้ ขึ้นกับอุณหภูมิที่เลือกใช้ เวลาในการโต และอัตราเร็วในการไหลของอากาศ



ภาพที่ 2.1 คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่โตขึ้นบนของฐานรองรับ (a) TEM grid (b) บริเวณด้านบนของพื้นผิว และ (c) บริเวณขอบของ TEM grid [10]

จากการทดลองของ Jiang และคณะ ในปี ค.ศ. 2002 ซึ่งเป็นการทดลองเกี่ยวกับการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์บนฐานรองรับที่เป็นคอปเปอร์ ความยาวของนาโนไวร์ควบคุมได้จากเวลาในการปลูก จากภาพที่ 2.1a และ 2.1c คือนาโนไวร์ที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิเท่ากัน (500 °C) แต่เวลาต่างกันคือ 4 และ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่า นาโนไวร์ที่ได้มีความยาวต่างกันคือ ยาวกว่า และสั้นกว่า ตามลำดับ และอัตราการปลูกประมาณ 3  $\mu\text{m}/\text{h}$

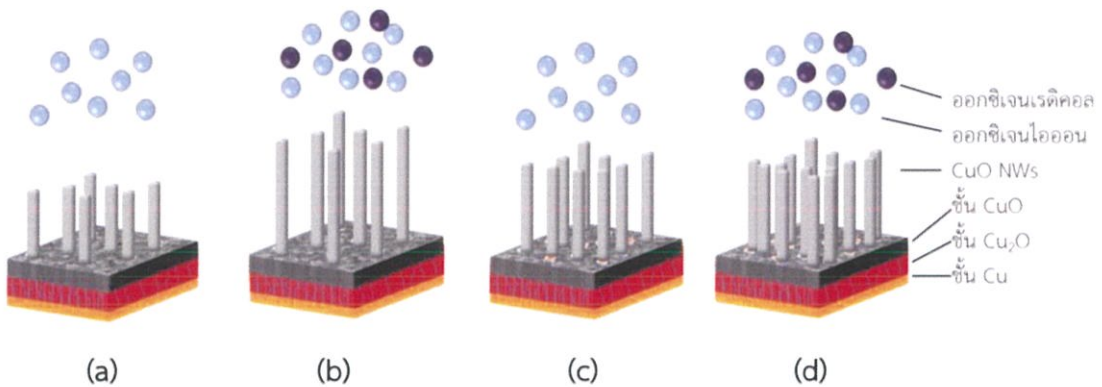
เมื่อคอปเปอร์ฟอยล์ (Copper foils) ได้รับความร้อนที่ 300 – 800 °C พบว่าจะเกิดคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์เฉพาะอุณหภูมิ 400 – 700 °C เท่านั้น เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 400 °C จะเกิดเพียงวิสเกอร์ (Whisker) สั้นๆ และบนพื้นผิวจะเต็มไปด้วยอนุภาคเล็กๆ และเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 700 °C พบว่าพื้นผิวถูกปกคลุมด้วยฟิล์มที่หนาแน่น (Dense film) ของอนุภาคขนาด  $\mu\text{m}$  ที่มีความ

เป็นผลึกที่ดี และถ้าหากใช้เวลาในการปลูกเท่ากัน พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของนาโนไวร์จะลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น

ปฏิกิริยาของคอปเปอร์ออกไซด์สามารถเขียนได้ดังนี้ [10]



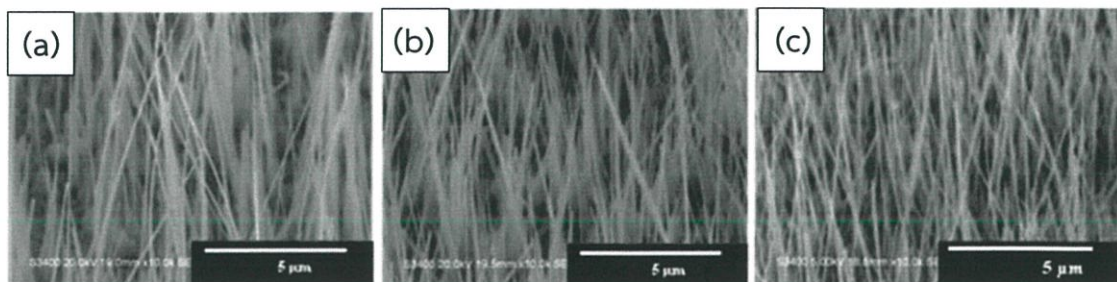
ซึ่งโครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์ทั่วไป ( $\text{Cu}_x\text{O}$ ) มีความเสถียรทางความร้อน มีอยู่ด้วยกัน 2 โครงสร้าง คือ คิวปริคออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) และคิวปริสออกไซด์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) จากสมการที่ (2.1) และ (2.2) อธิบายถึงกลไกในการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ คือ เมื่อฐานรองรับคอปเปอร์ ที่อยู่ภายใต้อากาศ ได้รับความร้อนนั้น จะเกิดเป็นคิวปริสออกไซด์ตามสมการที่ (2.1) และเมื่อเวลาผ่านไป จะถูกออกซิไดซ์ จนกลายเป็นคิวปริคออกไซด์ ตามสมการที่ (2.2)



ภาพที่ 2.2 กลไกการใช้คาร์บอนคะตะลิสต์และก๊าซออกซิเจนตั้งแต่ชนิดต่างๆ ในการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ จากเงื่อนไข (a) Cu@air, (b) Cu@ozone, (c) C-Cu@air และ (d) C-Cu@ozone

อิทธิพลของการใช้ก๊าซโอโซนและคาร์บอนคะตะลิสต์สามารถอธิบายได้ ดังภาพที่ 2.2 กล่าวคือ โมเลกุลโอโซนเมื่อได้รับความร้อน จะแตกตัวเป็นออกซิเจนไอออน และออกซิเจนเรดิคอล ซึ่งมีปริมาณออกซิเจนที่พร้อมทำปฏิกิริยา และว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า เมื่อเทียบกับการใช้ก๊าซออกซิเจน ที่แตกตัวได้เพียงออกซิเจนไอออนเท่านั้น

คาร์บอนคะตะลิสต์ทำให้เกิดนิวคลีเอชัน (Nucleation) ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มาก ดังนั้นเมื่อไม่มีคาร์บอนคะตะลิสต์ จึงทำให้ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับนาโนไวร์แต่ละแท่งได้มาก จึงทำให้นาโนไวร์ที่ได้มีความยาวมาก แต่เมื่อมีการใช้คาร์บอนคะตะลิสต์ พบว่านิวคลีเอชันมาก ส่งผลให้ความหนาแน่นของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์มีมากนั่นเอง



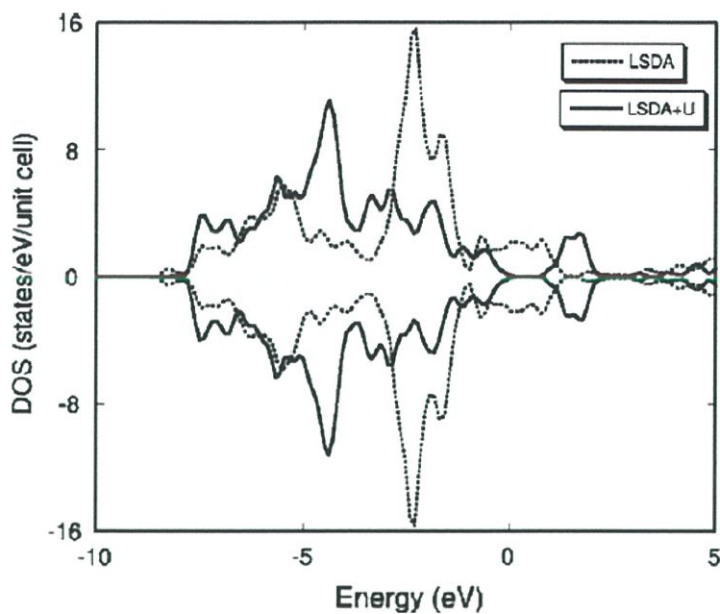
ภาพที่ 2.3 ภาพถ่าย SEM ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ จากเงื่อนไข (a) Cu@ozone (b) C-Cu@air และ (c) C-Cu@ozone ที่อุณหภูมิ 500 °C

อุณหภูมิเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่ผลต่อการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ จากการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์มอลออกซิเดชัน ตั้งแต่ 400 – 800 °C พบว่าที่ 500 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่มีคุณภาพทั้งในเรื่องของความหนาแน่น และแอสเพกเรโซ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 286 ล้านแท่งต่อตารางเมตร และ 48 ตามลำดับ

### 2.1.2 สมบัติพื้นฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ [11]

#### 2.1.2.1 แถบพลังงานไฟฟ้า (Electronic band structure)

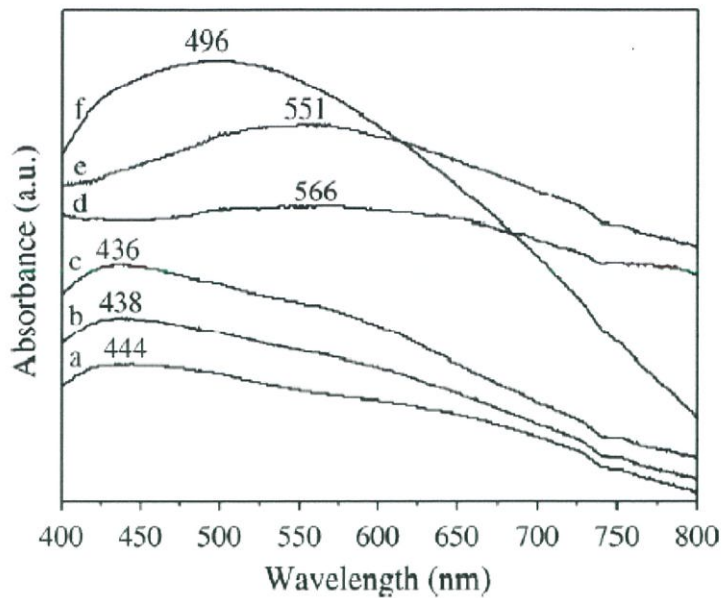
จากการคำนวณความหนาแน่นของสถานะ (Density Of State: DOS) พบว่า คอปเปอร์ออกไซด์มีลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor) ที่สถานะพื้น เนื่องจากแถบช่องว่างพลังงานที่ไม่ตรงกัน (Indirect band gap) ซึ่งมีค่าแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 1.0 eV นอกจากนั้นแล้ว การคำนวณแถบพลังงาน (Band structure) ให้ผลลัพธ์ไปในทิศทางเดียวกันกับผลของ DOS และจากฟังก์ชันคลื่น พบว่าแถบเวเลนซ์ (Valence band) ที่อยู่บนสุด และแถบตัวนำ (Conduction band) สองแถบล่างสุด น่าจะมาจาก อะตอมคอปเปอร์แบบ 3d ออร์บิทัล (Orbital) และการเกิดช่องว่างอะตอมคอปเปอร์ (Copper vacancies) เป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของระบบคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีจุดบกพร่อง ที่อยู่ภายใต้สิ่งแวดล้อมที่ประกอบไปด้วยอะตอมที่มีอยู่มากของคอปเปอร์และออกซิเจน



ภาพที่ 2.4 การคำนวณ DOS จากฟังก์ชัน LSDA (เส้นประ) และ LSDA+U (เส้นทึบ) โดย DOS บวกและลบ หมายถึง การสปินขึ้นและลง ตามลำดับ และแถบเฟอมี (Fermi level) ที่พลังงานเท่ากับ 0

#### 2.1.2.2 สมบัติทางแสง (Optical properties)

เมื่อเปรียบเทียบช่วงการดูดกลืนแสงของคอปเปอร์ออกไซด์ขนาดต่างๆ ไปกับระดับนาโนพบว่าคอปเปอร์ออกไซด์ขนาดนาโนนั้นมีช่วงการดูดกลืนที่ต่างกันไปจากแบบทั่วไป นั่นคือมีการเลื่อนของกราฟการดูดกลืนแสงไปทางด้านสีฟ้า (Blue shifted) หรือด้านที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่านั่นเอง โดยช่วงการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงแสงยูวี (UV)



ภาพที่ 2.5 สเปกตรากการดูดกลืนแสง (Adsorption spectra) ในช่วงยูวีของคอปเปอร์ออกไซด์ โครงสร้าง ต่างๆ (a) นาโนรอด (Nanorod) (b) นาโนริบบอน (Nanoribbons) จากการเตรียมที่ 50 °C (c) นาโนริบบอนจากการเตรียมที่อุณหภูมิห้อง (d) ทรงกลมจากการเตรียมที่ 100 °C (e) ดอกไม้ และ (f) ทรงกลมจากการเตรียมที่อุณหภูมิห้อง

### 2.1.2.3 ความนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

คอปเปอร์ออกไซด์ถือเป็นโลหะออกไซด์ (Metal oxide: MO) ที่มีลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) โดยที่ประจุพาหะ (Charge carrier) ขึ้นกับความหนาแน่นของโฮลอิสระ (Free hole) ภายในแถบเวเลนด ซึ่งโฮลอิสระในวัสดุนี้บ่งบอกถึงความหนาแน่นของโลหะที่น้อย หรือออกซิเจนที่มากเกินไป ปัจจัยทางโครงสร้างต่างๆ ขนาดเกรน ขอบเกรน ความหนาของชั้นฟิล์ม เฟส และสารเจือ ล้วนมีผลต่อการนำไฟฟ้าของวัสดุ เช่น การเจือลิเทียมไอออน ( $\text{Li}^+$  ion) ทำให้ความนำไฟฟ้าของคอปเปอร์ออกไซด์สูงขึ้น ในขณะที่เจืออะลูมิเนียมไอออน ( $\text{Al}^{3+}$  ion) กลับทำให้ความนำไฟฟ้านี้ลดลง นอกจากนี้แล้ววิธีการ และเงื่อนไขในการสังเคราะห์ มีความสำคัญอย่างมากสำหรับสมบัติทางไฟฟ้าของคอปเปอร์ออกไซด์ เช่น ความต้านทานภายในของวัสดุจะเพิ่มมากขึ้น เมื่อเพิ่มความหนาและอุณหภูมิในการสังเคราะห์ เนื่องจากเกิดการแบ่งเกรน หรือการจับกลุ่ม ซึ่งมีส่วนทำให้การจับกัน และกระจายกันของประจุพาหะอิสระมากขึ้น สภาพคล่องของพาหะ (Carrier mobility) มีแนวโน้มลดลง เมื่อมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากผลึกเดี่ยว (Single crystals) มาเป็นวัสดุที่เป็นพหุผลึก (Poly crystalline) และผลึกระดับนาโน (Nano crystalline) โดยการกระจายตัวที่ขอบเกรน และพลังงานค้ำยที่บริเวณขอบเกรนเหล่านี้ ปัจจัยอื่น เช่น ความเครียดภายในแลตทิซ (Lattice strain) และการเคลื่อนตัวของผลึก (Crystal distortions) ล้วนส่งผลต่อการเคลื่อนตัวของประจุ ถือเป็นารวัสดุนั้นเพิ่มความต้านทาน และการนำไฟฟ้าลดลงนั่นเอง

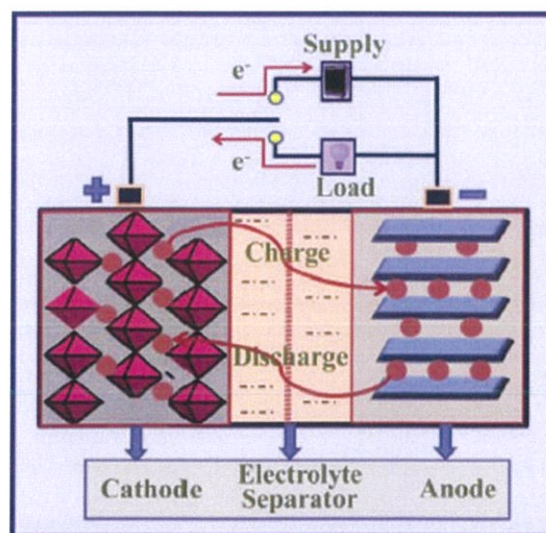
#### 2.1.2.4 สมบัติทางแม่เหล็ก (Magnetic properties)

โลหะทรานซิชันมอนนอกไซด์ เช่น  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  ล้วนมีคุณสมบัติเป็นแม่เหล็กประเภทแอนติเฟอร์โร (Antiferromagnetic) โดยที่คอปเปอร์ออกไซด์มีความแตกต่างจากพวก เนื่องจากโครงสร้างผลึกโมโนคลินิกของคอปเปอร์ออกไซด์มีความสมมาตรต่ำ (Low-symmetry) และแสดงพฤติกรรมอุณหภูมิของสภาพรับไว้ได้เชิงแม่เหล็ก (Magnetic susceptibility temperature) ซึ่งเป็นสิ่งที่พิเศษไปจากวัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร 3d ทั่วไป อุณหภูมิเนล (Néel temperature) ของบัลค์คอปเปอร์ออกไซด์มีค่าตั้งแต่ 213 ถึง 230 เคลวิน แต่อย่างไรก็ตามพบว่าคอปเปอร์ออกไซด์นั้นมีความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (Ferromagnetics) ที่อ่อน ซึ่งสามารถอธิบายได้จากพฤติกรรมของความไวของบัลค์คอปเปอร์ออกไซด์แบบผลึกเดี่ยว

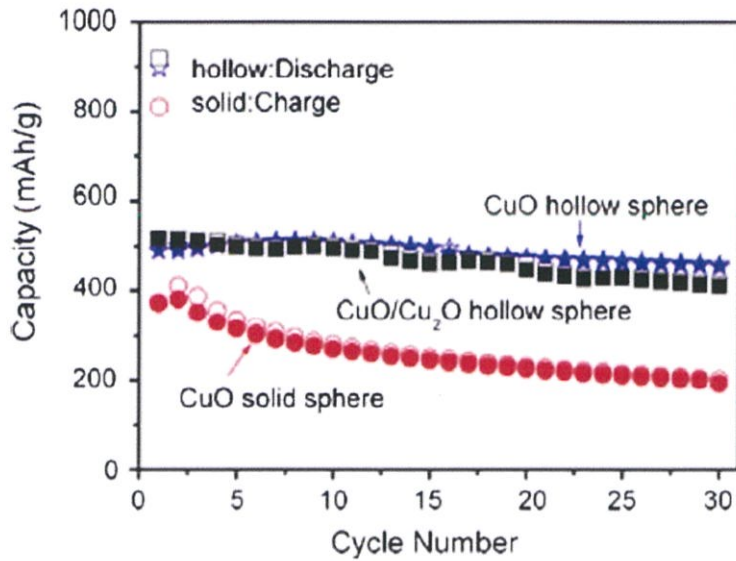
#### 2.1.3 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งาน [11]

##### 2.1.3.1 แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Lithium-ion battery)

การใช้วัสดุนาโนในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน นั้นช่วยทำให้ความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) และความหนาแน่นกำลัง (Power density) ของแบตเตอรี่เพิ่มมากขึ้น โดยการใช้โลหะออกไซด์มาประยุกต์ใช้ในส่วนของขั้วแอโนดของอุปกรณ์ เนื่องจากมีความจุในเชิงทฤษฎี (Theoretical capacity) ที่มาก และคุณสมบัติในการเก็บความจุต่อรอบ (Cycling capacity retention) ที่ดี แต่สำหรับจุดเด่นของคอปเปอร์ออกไซด์นั้น มีมากกว่าโลหะออกไซด์อื่นๆ ได้แก่ ความจุในเชิงทฤษฎีที่มาก (670 mAh/g) ราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม กระบวนการสังเคราะห์ง่าย และเก็บรักษาได้ง่าย โดยโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานนี้ คือ โครงสร้างคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นโพรง (Hollow  $\text{CuO}$  nanostructure) ซึ่งเป็นวัสดุนาโนประเภท 2 มิติ หรือ 3 มิติ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก ความหนาแน่นต่ำ และการซึมผ่านได้ที่พื้นผิว



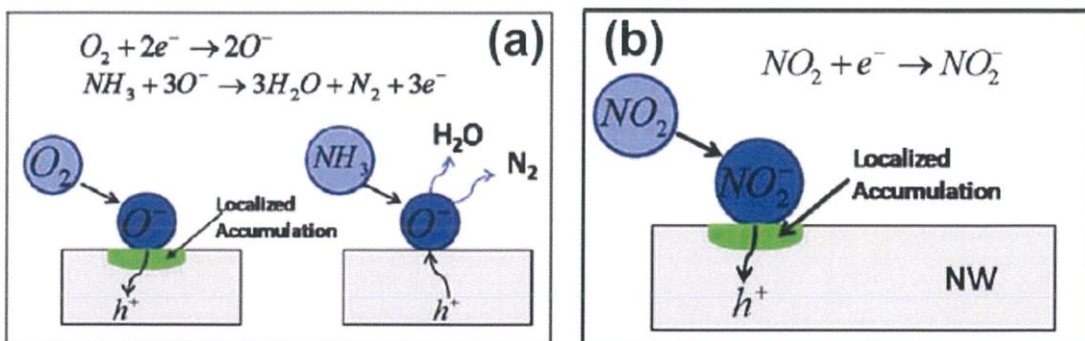
ภาพที่ 2.6 โครงสร้างของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน และกระบวนการเคมีของการรับและคายประจุ



ภาพที่ 2.7 ประสิทธิภาพการทำงานของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะโครงสร้างต่างๆกัน

### 2.1.3.2 เซ็นเซอร์ตรวจจับก๊าซ (Gas sensor)

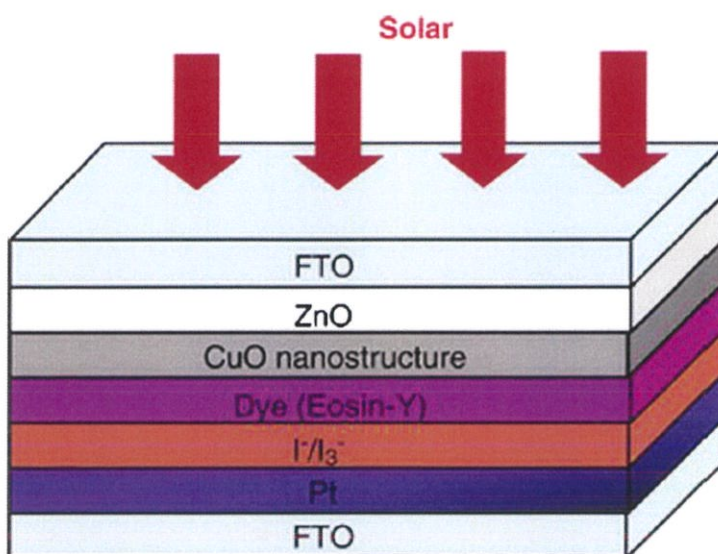
เซ็นเซอร์วัดก๊าซที่ใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวตรวจจับก๊าซพิษ ก๊าซติดไฟ และก๊าซอันตราย มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากโลหะออกไซด์เหล่านี้มีขนาดเล็ก ราคาถูก และเข้ากันได้ดีกับกระบวนการทางไฟฟ้า เซ็นเซอร์วัดก๊าซที่ทำจากวัสดุนาโนโลหะออกไซด์นั้น แสดงถึงประสิทธิภาพที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุทั่วไป ตัวอย่างเช่น นาโนไวร์ 1 มิติ นาโนซีท 2 มิติ ดอกไม้ 3 มิติ และโครงสร้างซับซ้อนอื่นๆ มีความน่าสนใจเนื่องจากพื้นที่ผิวที่มากนั่นเอง คอปเปอร์ออกไซด์มีจุดเด่นที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ราคาถูก มีความเสถียรสูง ไม่เป็นพิษ และความสามารถด้านการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน



ภาพที่ 2.8 กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ตรวจจับก๊าซ  $NH_3$  และ  $NO_2$

### 2.1.3.3 เซลล์สุริยะ (Solar cell)

คอปเปอร์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ซึ่งมีช่องว่างพลังงาน (Bandgap energy) ในช่วง 1.2 – 2.1 eV จึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจในการประยุกต์ใช้เป็นเซลล์สุริยะ เนื่องจากราคาถูก มีช่วงการดูดกลืนแสงที่กว้าง ให้ความร้อนต่ำ ไม่มีพิษ และกระบวนการผลิตง่าย นอกจากนั้นแล้วคุณสมบัติด้านไฟฟ้า ความเสถียรภาพ และความหนาแน่นพาหะที่มากของคอปเปอร์ออกไซด์ จึงทำให้เป็นวัสดุที่น่าสนใจต่ออุปกรณ์ทางแสง

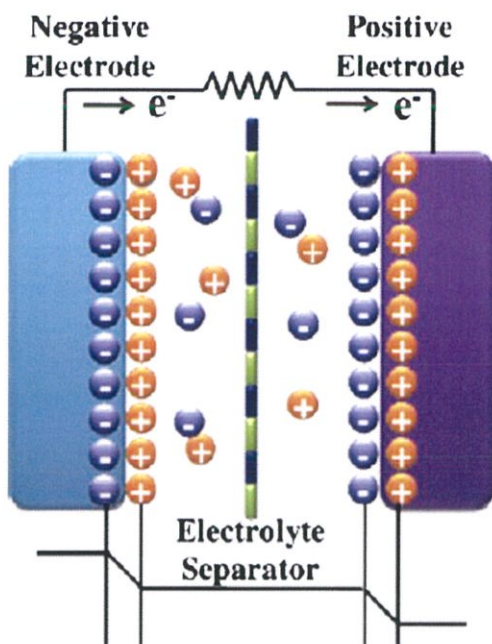


ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของเซลล์สุริยะแบบสีย้อมไวแสง (Dyed sensitized solar cell; DSSC)

### 2.1.3.4 ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ (Supercapacitors)

ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ที่นิยมใช้ในปัจจุบันคือ ประเภทอีดีแอลซี (Electrochemical double layer capacitors) นอกจากนั้นซูโตะคาปาซิเตอร์ยังมีข้อได้เปรียบคือ ความหนาแน่นพลังงานมากกว่า จำนวนรอบในการใช้งาน (Life cycle) นานกว่า และประสิทธิภาพพลังงานมากกว่า เมื่อเทียบกับอุปกรณ์เก็บพลังงานอย่างแบตเตอรี่ วัสดุขั้วไฟฟ้าส่วนใหญ่ของซูโตะคาปาซิเตอร์มักมาจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) และโลหะออกไซด์ (เช่น  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$  และ  $\text{CuO}$ ) โดยที่คอปเปอร์ออกไซด์มีจุดเด่นเหนือโลหะออกไซด์ชนิดอื่นคือ ราคาถูก มีความเสถียรทางเคมี และวิธีการเตรียมให้เป็นโครงสร้างระดับนาโนนั้นง่าย โดยงานวิจัยหนึ่งได้ศึกษาโครงสร้างนาโนของคอปเปอร์ออกไซด์โครงสร้างต่างๆ เพื่อมาประยุกต์ใช้เป็นซูเปอร์คาปาซิเตอร์ พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายดอกไม้ (Flower-like  $\text{CuO}$ ) ให้ค่าความจุจำเพาะ (Specific capacitance) ที่มากกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ในลักษณะแผ่น (Sheet  $\text{CuO}$ ) และโกลบูลาร์ (Globular  $\text{CuO}$ ) เนื่องจากโครงสร้างดอกไม้มีข้อได้เปรียบคือ พื้นที่ผิวที่มากกว่า ส่งผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้น ซูโตะคาปาซิเตอร์ (Pseudocapacitor) เป็นหนึ่งในประเภทของซูเปอร์คาปาซิเตอร์ ซึ่งมีการ

รับและคายประจุที่รวดเร็ว และมีกระบวนการฟาราดีก (Reversible faradic) เกิดขึ้น เมื่อเทียบกับ ตัวเก็บประจุ



ภาพที่ 2.10 ภาพโตอะแกรมของซูโดคาปาซิเตอร์

## 2.2 โครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์

### 2.2.1 ระบบโครงสร้างผลึก (Crystal structure system)

Crystal system หรือ ระบบผลึก ประกอบด้วย

2.2.1.1 จุดแลตทิซ (lattice points) หมายถึง จุดใดๆที่มีสิ่งแวดล้อมเหมือนกัน

2.2.1.2 แลตทิซ หมายถึง โครงข่ายของจุดแลตทิซที่มีการเรียงตัวในตำแหน่งที่แน่นอน

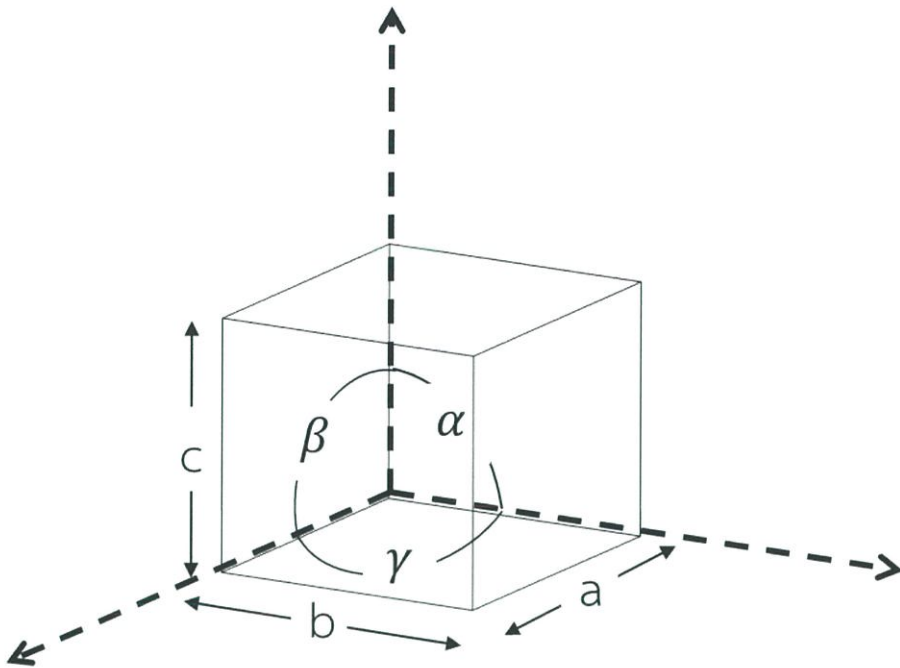
2.2.1.3 ยูนิตเซลล์ หมายถึง หน่วยที่มีขนาดเล็กที่สุดที่แสดงถึงโครงสร้างทั้งหมดของเนื้อ

วัสดุ

2.2.1.4 แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) หมายถึง ตัวแปรที่เป็นตัวกำหนด

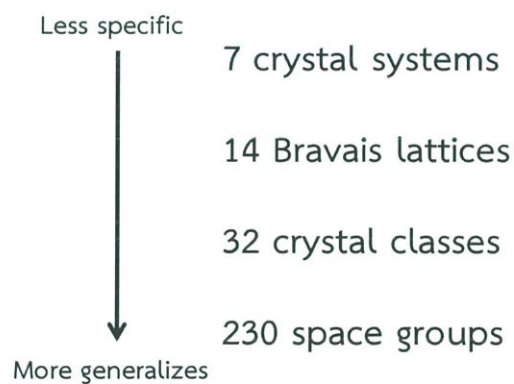
ลักษณะโครงสร้างของยูนิตเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยส่วนของความยาวบนแกน  $x$   $y$  และ  $z$  คือ  $a$   $b$  และ  $c$  และส่วนของมุมระหว่างแกน  $x$   $y$  และ  $z$  คือ  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$

ดังนั้นระบบผลึก หมายถึง รูปร่างของยูนิตเซลล์มีอยู่หลายรูปแบบ สามารถแบ่งได้ตามรูปร่างทางเรขาคณิตของยูนิตเซลล์ โดยให้จุดกำเนิดของแกน  $xyz$  อยู่ที่มุมใดมุมหนึ่งของยูนิตเซลล์ มีลักษณะดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 หน่วยเซลล์ในระบบแกน  $x y z$  ที่มีความยาวตามแกน ( $a b c$ ) และมุมระหว่างแกน ( $\alpha \beta \gamma$ )

โครงสร้างของแข็งทุกชนิดจะมีความซ้ำกันในระดับอะตอม ซึ่งการซ้ำกันของโครงสร้างนี้มีรูปแบบที่เป็นไปได้หลายรูปแบบ โดยสามารถแบ่งความซ้ำกันของโครงสร้างจากใหญ่ไปเล็กได้ดังภาพที่ 2.12

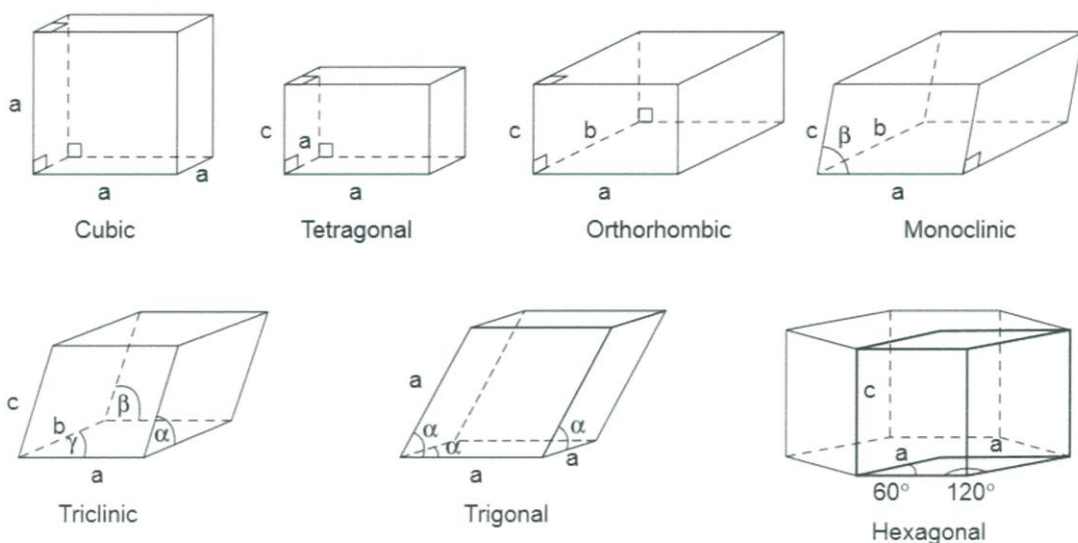


ภาพที่ 2.12 ภาพรวมการจำแนกชนิดของผลึก

ตารางที่ 2.1 ตารางโครงสร้างผลึกของระบบผลึกทั้ง 7 แบบ

Crystal system	Unit cell shape <sup>b</sup>	Essential symmetry	Allowed lattices
Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Four threefold axes	P, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	One fourfold axis	P, I
Orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Three twofold axes or mirror planes	P, F, I, A (B or C)
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	One sixfold axis	P
Trigonal (a)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	One threefold axis	P
Trigonal (b)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	One threefold axis	R
Monoclinic <sup>a</sup>	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	One twofold axis or mirror plane	P, C
Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	None	P

ตัวแปรของโครงสร้างผลึกที่ต่างกันทั้ง 6 ตัวนี้ ทำให้โครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันทั้ง 7 รูปแบบด้วยกัน เรียกว่า ระบบผลึก ประกอบด้วย คิวบิกหรือลูกบาศก์ เตตระโกนอล เฮกซะโกนอล ออโธรอมบิก ทรอมโบอิดอล โมโนคลินิก และไตรคลินิก โดยระบบผลึกทั้ง 7 รูปแบบนี้ แสดงดังตารางที่ 2.1 และ ภาพที่ 2.13

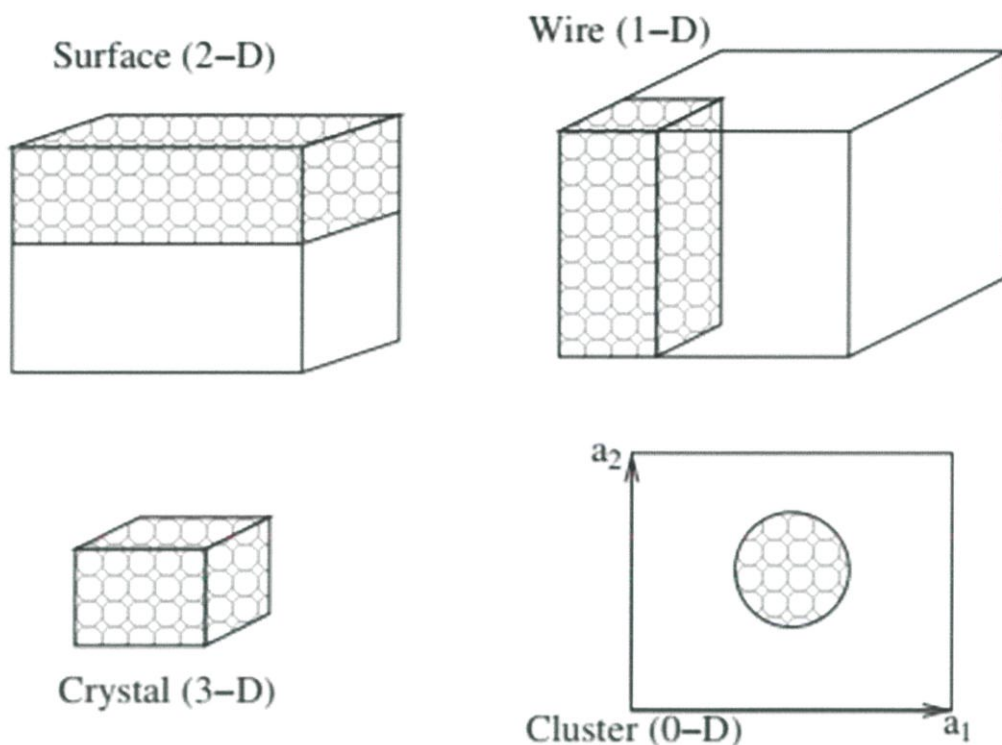


ภาพที่ 2.13 รูปร่างยูนิตเซลล์ของแต่ละระบบผลึก

Bravais lattice หรือ แลตทิซบราเวียส หมายถึง รูปแบบแลตทิซทั้งหมดที่เป็นไปได้ ที่จัดเรียงตัวแบบซ้ำกันในผลึก เช่น ตำแหน่งอะตอม ที่มีตำแหน่งที่แน่นอนที่จุดแลตทิซ (Lattice point: จุดใดๆในผลึกที่มีสิ่งแวดล้อมเหมือนกัน) มีทั้งหมด 14 แลตทิซบราเวียส Space group หรือ กลุ่มสเปซ หมายถึง รูปแบบการจัดเรียงตัวทั้งหมดที่เป็นไปได้ มีทั้งหมด 230 กลุ่มสเปซ

## 2.2.2 กลุ่มสเปซและแลตทิซพารามิเตอร์ (Space group and lattice parameter)

การลดขนาดลงของคอปเปอร์ออกไซด์จากระดับทั่วไป (Bulk) ไปเป็นระดับขนาดนาโนทำให้คุณสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนไป ซึ่งเป็นผลกระทบทางขนาดเชิงควอนตัม (Quantum-size effects) สำหรับโครงสร้างระดับนาโนนี้ ปริมาตรของยูนิตเซลล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดลดลง [11] วัสดุนาโนคือ วัสดุที่มีขนาดมากกว่าหรือเท่ากับ 1 ด้าน อยู่ที่ 1 – 100 นาโนเมตร ซึ่งตัวอย่างโครงสร้างของวัสดุนาโน แสดงดังภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 ตัวอย่างลักษณะโครงสร้าง สำหรับวัสดุนาโน

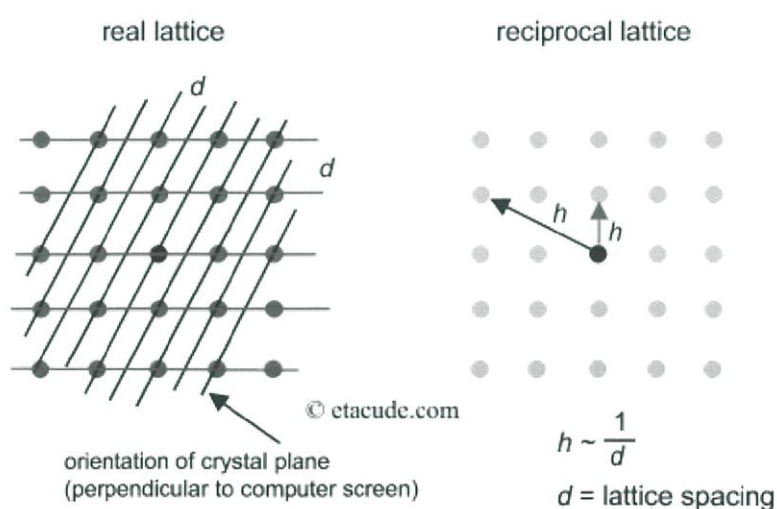
ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า คอปเปอร์ออกไซด์มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิก (Monoclinic) ที่กลุ่มสเปซ 15 คือ  $C2/c$  ประกอบด้วย 4 หน่วยสูตรต่อ 1 ยูนิตเซลล์ (คือ ใน 1 ยูนิตเซลล์ ประกอบด้วย คอปเปอร์ออกไซด์ ( $CuO$ ) 4 หน่วย) โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่สำคัญ ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่สำคัญของโครงสร้างคอปเปอร์ออกไซด์ [11]

<i>Space group C 2/c (No.15)</i>	
Unit cell $a$ (Å) = 4.6837	
$b$ (Å) = 3.4226	
$c$ (Å) = 5.1288	
$\beta$ (°) = 99.54°	
$\alpha, \gamma = 90^\circ$	
Cell volume	81.08 Å <sup>3</sup>
Cell content	4 [CuO]
Formula weight	79.57
<i>Distances</i>	
Cu-O	1.96 Å
O-O	2.62 Å
Cu-Cu	2.90 Å

### 2.2.3 แลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice)

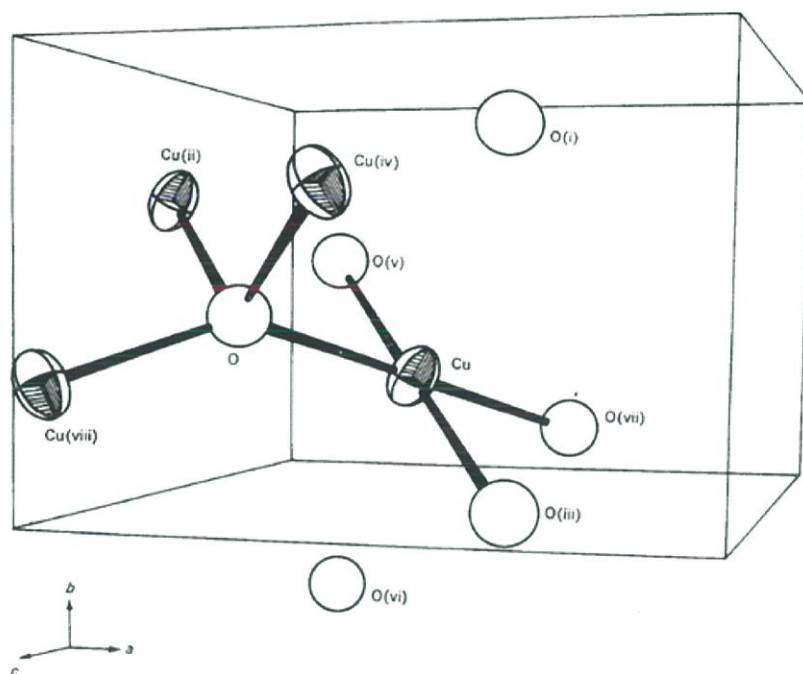
ในระบบผลึกนั้น สามารถแบ่งประเภทผลึกได้เป็น 2 ประเภท คือ ผลึกจริง (Real space) และผลึกส่วนกลับ (Reciprocal space) คือการอธิบายผลึกในลักษณะส่วนกลับของผลึกจริง เนื่องจากโครงสร้างระดับนาโนของผลึกมีค่าน้อยมากๆ ดังนั้นเพื่อให้ง่ายต่อการศึกษาสมบัติต่างๆ ของผลึก เช่น การคำนวณระดับพลังงานของอิเล็กตรอนแถบพลังงาน จึงต้องมีการกลับส่วนของผลึกจริง โดยการกลับส่วนนี้จะมีพารามิเตอร์หนึ่งเรียกว่า ค่าเค (K-point) เพื่อให้แลตทิซส่วนกลับนั้นมีมิติตรงกับเวกเตอร์คลื่น



ภาพที่ 2.15 ตัวอย่างการเปรียบเทียบระหว่างแลตทิซจริง และแลตทิซส่วนกลับ

## 2.2.4 อะตอมในผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ [12]

สำหรับโครงสร้างคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) อะตอมคอปเปอร์ 1 อะตอม ทำพันธะกับอะตอมออกซิเจน 4 อะตอม ในรูปแบบ ระนาบร่วม (Co-planar) พันธะที่เกิดขึ้นในโครงสร้างนี้คือพันธะโควาเลนต์ ระยะห่างของอะตอมโลหะ 2 อะตอมที่ใกล้กันที่สุดคือ 2.90 Å ทำให้ทราบว่า ในสารประกอบชนิดนี้ ไม่มีพันธะระหว่าง โลหะและโลหะเกิดขึ้น พบว่า อะตอมออกซิเจนรอบๆอะตอมคอปเปอร์มีทั้งหมด 6 อะตอม และออกซิเจน 2 อะตอมที่อยู่ไกลออกไปไม่ได้ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ตรงกลาง แต่เมื่อดูรวมๆแล้วจะมีลักษณะเป็นรูปร่าง พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (Octahedral) โดยมีออกซิเจน 4 อะตอมที่ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์เป็นฐานของพีระมิด และออกซิเจนอีก 2 อะตอมที่เหลือที่ไม่ได้ทำพันธะนั้น อยู่ไกลออกไปในรูปแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม เกิดจากผลกระทบของจาห์น-เทลเลอร์ (Jahn-Teller's effect) ซึ่งการขยายตัวของออกซิเจนทั้ง 2 อะตอมนี้เท่ากับ 0.82 Å หรือ 42% โดยการขยายตัวนี้ไม่มีผลกระทบกับออกซิเจนอีก 4 อะตอมที่เหลือด้านข้าง แต่ทำให้ระนาบเอียงไปจากเดิม 17°



ภาพที่ 2.16 ภาพโครงสร้างโมเลกุลคอปเปอร์ออกไซด์

## 2.3 โครงสร้างของพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์

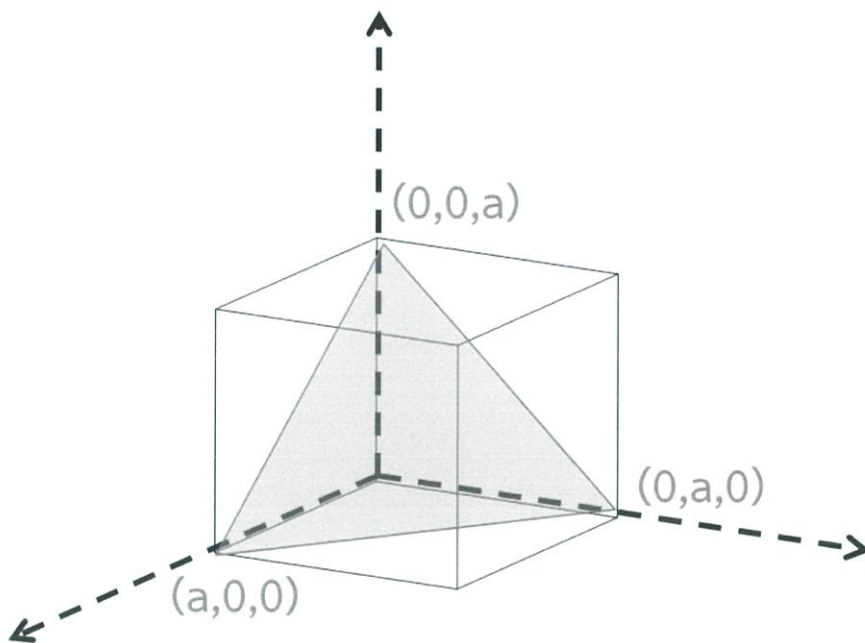
### 2.3.1 ระนาบในผลึก (Crystallographic planes)

สำหรับวัสดุระดับนาโนนั้น การศึกษาสมบัติของผลึกต่างๆ สามารถศึกษาได้จากพื้นผิวของวัสดุ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องศึกษาระนาบพื้นผิวของแต่ละผลึก

ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ซึ่งแสดงการวางแนวของพื้นผิวหรือระนาบของพื้นผิวที่กำหนด โดยพิจารณาจากระนาบที่กำหนดตัดกับแกน  $x$ ,  $y$  และ  $z$  โดยแสดงในสัญลักษณ์  $(hkl)$  ซึ่งแสดงเซตของตัวเลขที่เป็นจุดตัดกับแกน  $x$ ,  $y$  และ  $z$  ตามลำดับ

โดยวิธีการบอกดัชนีระนาบผลึก ทำได้ดังนี้

- 2.3.1.1 ระนาบที่สนใจจะต้องไม่ผ่านจุดกำเนิด
- 2.3.1.2 วัดความยาวจากจุดตัดแกนและระนาบ โดยวัดเทียบกับความยาวของยูนิตเซลล์ในแต่ละแกน
- 2.3.1.3 กลับเศษส่วนที่ได้จากข้อ 2
- 2.3.1.4 คูณ หรือหาร เพื่อให้ได้เลขดัชนีที่เป็นจำนวนเต็มทีน้อยที่สุด



ภาพที่ 2.17 ตัวอย่างดัชนีมิลเลอร์ พื้นผิว (111) จุดตัด  $a$ ,  $a$ ,  $a$

### 2.3.2 ความหนาของระนาบ (Slab thickness)

สำหรับการเอียงระนาบพื้นผิวนั้น มี 2 ปัจจัยที่ต้องให้ความสำคัญคือ ความหนาสุญญากาศ (Vacuum thickness) จะต้องมีค่ามากพอ เพื่อป้องกันไม่ให้พื้นผิวแต่ละชั้นนั้นสัมผัสกัน และความหนาของระนาบ (Slab thickness) จะต้องมีค่ามากพอ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพื้นผิวที่อยู่ติดกัน และความหนานั้นต้องทำให้ระนาบชั้นล่างนั้น ประพฤติตัวเช่นเดียวกับวัสดุแบบบัลค์ (Bulk-like properties)

### 2.3.3 ระบายที่สำคัญของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

โครงสร้างคอปเปอร์ออกไซด์มีหลายระนาบ ดังนั้นจึงต้องมีการคำนวณเพื่อเลือกระนาบที่มีความเสถียรที่สุดของโครงสร้าง โดยสูตรการคำนวณ คือ

$$Y_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}) / 2A \quad (2.3)$$

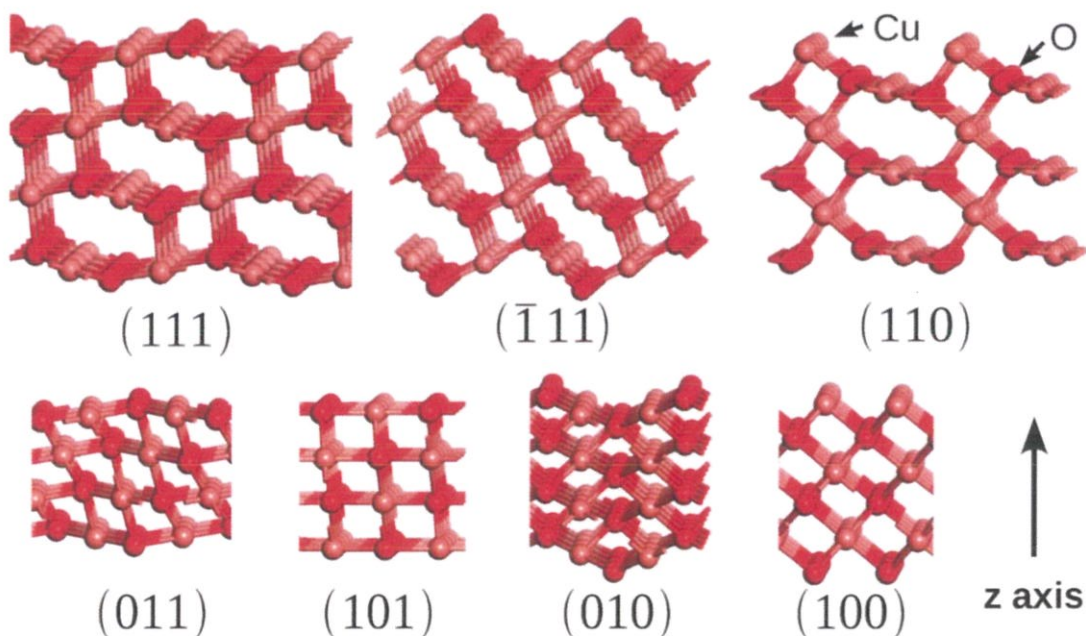
เมื่อ  $E_{\text{slab}}$  คือ พลังงานของปริมาณสัมพันธ์คอปเปอร์ออกไซด์ (stoichiometric CuO)

$E_{\text{bulk}}$  คือ พลังงานของคอปเปอร์ออกไซด์ที่อยู่ในรูปแบบบัลค์

A คือ พื้นที่ผิว

เลข 2 นั้นมาจาก 2 ชั้นพื้นผิวระนาบ

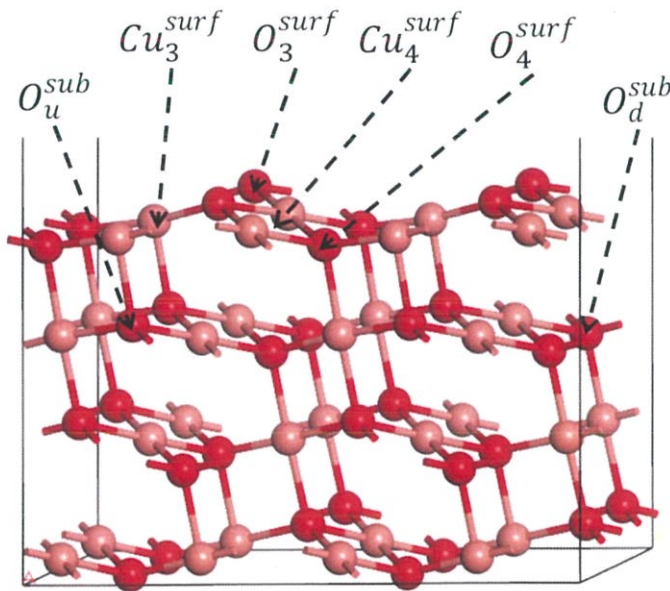
พลังงานพื้นผิวที่ได้จากการคำนวณมีค่า 0.72, 0.91, 1.18, 1.68 และ 2.24 J m<sup>-2</sup> สำหรับคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (111), (011), (110), (010) และ (100) ตามลำดับ ทำให้ทราบว่าระนาบที่เสถียรที่สุดของคอปเปอร์ออกไซด์คือ ระนาบ (111)



ภาพที่ 2.18 โครงสร้างของพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์ที่ระนาบต่างๆกัน [13]

### 2.3.4 ประเภทของอะตอมบนพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ [14]

อะตอมออกซิเจนบนคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (111) มีความแตกต่างกันอยู่ 2 แบบ คือ อะตอมออกซิเจนที่ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์บนพื้นผิว (Surface) 3 อะตอม และอะตอมคอปเปอร์ที่อยู่ในชั้นถัดลงไป 1 ชั้น (Subsurface) 1 อะตอม ใช้สัญลักษณ์แทนว่า  $O_4^{surf}$  และอะตอมออกซิเจนที่ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์บนพื้นผิว 3 อะตอม ใช้สัญลักษณ์  $O_3^{surf}$  เมื่อเทียบอะตอมออกซิเจนทั้ง 2 ชนิดแล้ว พบว่าอะตอมออกซิเจนแบบ  $O_3^{surf}$  จะอยู่บนระนาบในตำแหน่งที่สูงกว่า  $O_4^{surf}$  นอกจากนั้นแล้วอะตอมคอปเปอร์บนระนาบ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด ดังนี้ อะตอมคอปเปอร์ที่มี 4 แขน ซึ่งทำพันธะกับอะตอมออกซิเจนบนระนาบพื้นผิว 4 อะตอม ใช้สัญลักษณ์  $Cu_4^{surf}$  และอะตอมคอปเปอร์ที่มี 3 แขน ซึ่งทำพันธะกับอะตอมออกซิเจนบนระนาบพื้นผิว  $O_3^{surf}$ ,  $O_4^{surf}$  และอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในชั้นถัดลงไป 1 ชั้น  $O_3^{surf}$  ส่วนอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในชั้นถัดลงไปอีก 1 ชั้น จะเป็นอะตอมออกซิเจนที่มี 4 แขนทั้งหมด ซึ่งทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์บนระนาบเดียวกัน 3 อะตอม และอะตอมคอปเปอร์ที่อยู่ในระนาบด้านบน (Upwards) และระนาบด้านล่าง (Downwards) ซึ่งใช้สัญลักษณ์  $O_u^{sub}$  และ  $O_d^{sub}$  ตามลำดับ โดยความแตกต่างระหว่างไอออน  $O_3^{surf}$ ,  $O_4^{surf}$ ,  $O_u^{sub}$  และ  $O_d^{sub}$  มีผลสำคัญมาก ซึ่งประพจน์ตัวต่างกันบนระนาบคอปเปอร์ออกไซด์ (111)

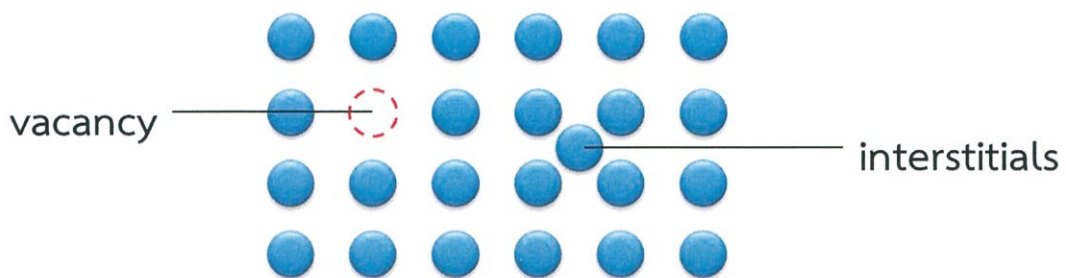


ภาพที่ 2.19 โครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (111) โดยทรงกลมสีชมพูและสีแดง แสดงถึงอะตอมคอปเปอร์และอะตอมออกซิเจน ตามลำดับ

### 2.3.5 ความบกพร่องบนพื้นผิว (Defect on surface)

ความบกพร่องที่เกิดขึ้นภายในผลึกในลักษณะนี้ถือเป็นความบกพร่องแบบจุด (0 มิติ) ที่เกิดขึ้นจากการปรากฏ อะตอม ไอออนที่แปลกไป หรือช่องว่าง (Voids: เรียกว่า vacancies) คือ

ตำแหน่งภายในผลึกที่ควรมีอะตอม แต่กลับไม่มีอะตอมในตำแหน่งนั้นๆ ดังภาพที่ 2.20 ซึ่งความเสียหายนี้ โดยธรรมชาติของผลึกแล้ว ผลึกมักปรากฏช่องว่างอยู่เสมอ และอะตอม ไอออนที่อยู่ในตำแหน่งที่ปกติไม่มีอะตอมอยู่ เรียกว่า การแทรกที่ในตัวเอง (Self-interstitials) คือ การปรากฏขึ้นของอะตอม หรือไอออน ในโครงสร้างผลึก ซึ่งโดยปกติแล้ว ตำแหน่งๆนั้นๆ จะเป็นช่องว่างที่ไม่มีอะตอม หรือไอออนใดๆ สำหรับโลหะการแทรกที่ในตัวเองแบบนี้จะทำให้เกิดการบิดเบี้ยวอย่างมาก เนื่องจากอะตอมของโลหะมีขนาดใหญ่กว่าช่องว่างที่เข้าแทรกเป็นอย่างมาก ทำให้การแทรกที่ในตัวเอง การแทรกที่ในตัวเองนี้ เกิดขึ้นได้ยาก ความบกพร่องในลักษณะนี้จึงมีโอกาสน้อยกว่าความบกพร่องแบบช่องว่างนั่นเอง



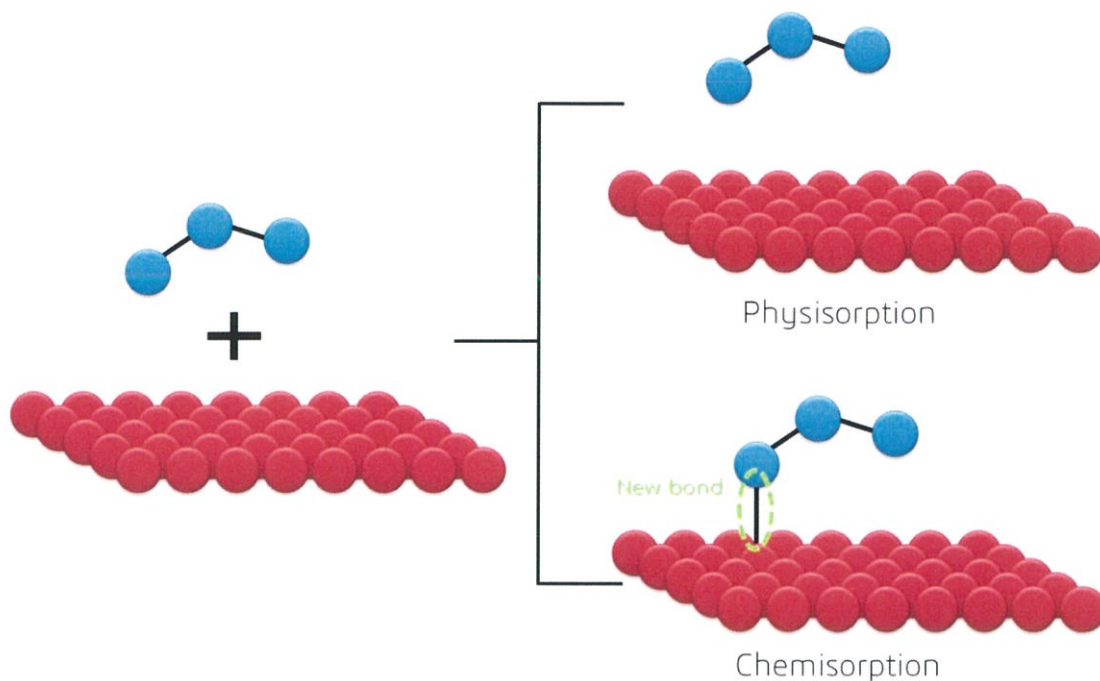
ภาพที่ 2.20 ลักษณะความบกพร่องบนพื้นผิวระนาบ

### 2.3.6 การดูดซับบนพื้นผิว (Adsorption on surface)

#### 2.3.6.1 ประเภทของการดูดซับ

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) หมายถึง การดูดซับของตัวดูดซับ (Adsorbent) และตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่เกี่ยวกับแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) เท่านั้น ซึ่งเป็นแรงแบบอ่อน ดังนั้นจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) หมายถึง การดูดซับที่เกี่ยวกับพันธะเคมี (Chemical bond) ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับ โดยพันธะเคมีนี้เกิดจากการเปลี่ยนความหนาแน่นของอิเล็กตรอน พันธะนี้มักจะอยู่ในลักษณะของพันธะไอออนิก (Ionic bond) และพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond)



ภาพที่ 2.21 ลักษณะการดูดซับโมเลกุลบนพื้นผิว

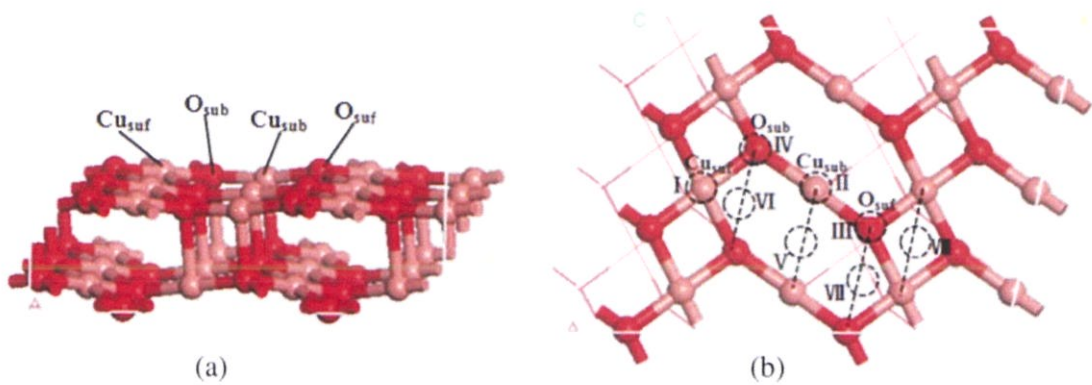
ตารางที่ 2.3 ตารางเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพ และทางเคมี

การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
แรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นแรงแบบอ่อน ดังนั้นระยะห่างระหว่างโมเลกุลและพื้นผิวค่อนข้างห่าง	พันธะเคมี เป็นแรงที่แข็งแรง ดังนั้นระยะห่างระหว่างโมเลกุลและพื้นผิวค่อนข้างสั้น
ไม่จำกัดชนิดพื้นผิว	จำกัดเฉพาะกับพื้นผิวที่เป็นโลหะทรานซิชัน ยกเว้นทองและปรอท
ก่อตัวเป็นพื้นผิวหลายชั้น (multimolecular layer)	ก่อตัวเป็นพื้นผิวชั้นเดียว (monomolecular layer)
เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (reversible) เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ หรือลดความดัน โมเลกุลจะหลุดจากพื้นผิว	เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible)
เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ	ต้องการอุณหภูมิสูงในการดูดซับทางเคมี

### 2.3.6.2 ตำแหน่งที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ [9]

จากภาพที่ 2.22 บนระนาบของ CuO (111) มีอะตอมที่แตกต่างกัน 8 อะตอม ได้แก่

$Cu_{suf}$ ,  $Cu_{sub}$ ,  $O_{suf}$ ,  $O_{sub}$ ,  $Cu_{sub}-Cu_{sub}$  bridge,  $O_{sub}-O_{sub}$  bridge,  $O_{suf}-O_{suf}$  bridge และ  $Cu_{sub}-Cu_{suf}$  bridge ซึ่งแสดงเป็น I, II, III, IV, V, VI, VII และ VIII ตามลำดับ



ภาพที่ 2.22 ภาพการเฉือนระนาบ CuO (111) (a) ด้านข้าง และ (b) ด้านบน โดยอะตอมสีชมพูและแดง แสดงถึง อะตอมคอปเปอร์และออกซิเจน ตามลำดับ

### 2.3.6.3 พลังงานการดูดซับ [9]

พลังงานการดูดซับ เป็นการวัดการดูดซับของสารที่ถูกดูดซับ และฐานรองรับ ในระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุล สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.5 โดยค่าพลังงานที่ได้นั้น ยังมีค่าเป็นบวกมาก แสดงถึงอันตรกิริยาของสารที่ถูกดูดซับบนอะตอมพื้นผิวนั้น ยิ่งแข็งแรงมาก

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbate/surface}} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $E_{\text{ads}}$  คือ พลังงานการดูดซับ

$E_{\text{adsorbate}}$  คือ พลังงานของโมเลกุลที่ถูกดูดซับในสุญญากาศ

$E_{\text{surface}}$  คือ พลังงานของพื้นผิว

$E_{\text{adsorbate/surface}}$  คือ พลังงานทั้งหมดของโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว

## 2.4 ท่อนาโนคาร์บอน

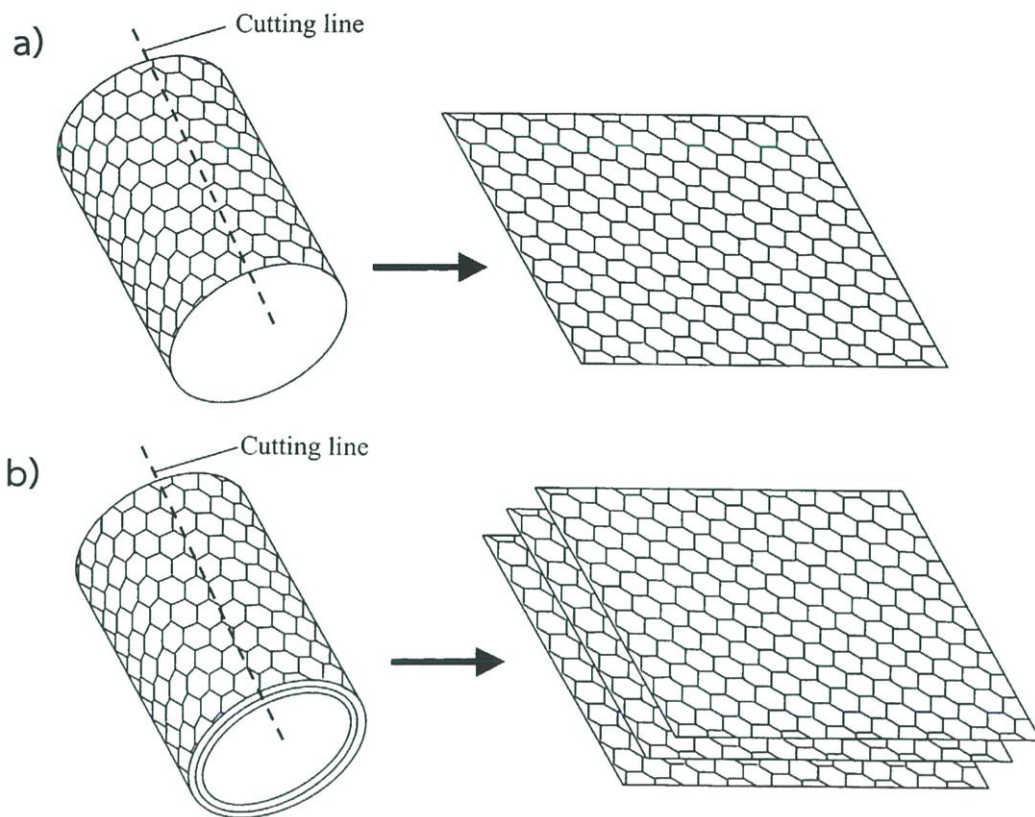
ท่อนาโนคาร์บอน เกิดจากการม้วนตัวของแผ่นกราฟีน (Graphene) ซึ่งประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนที่เรียงตัวกันเป็นรูปทรง 6 เหลี่ยม การม้วนตัวนั้นเป็นแบบลักษณะท่อ (Tubular) โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงนาโนเมตร ในขณะที่ความยาวเป็นได้หลายไมครอน

### 2.4.1 ประเภทของท่อนาโนคาร์บอน [15]

ท่อนาโนคาร์บอนสามารถแบ่งออกได้ 2 ประเภท ตามผนังท่อ ดังนี้

#### 2.4.1.1 ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (Single-walled carbon nanotube: SWNTs)

## 2.4.1.2 ท่อนาโนคาร์บอนหลายผนัง (Multi-walled carbon nanotubes: MWNTs)



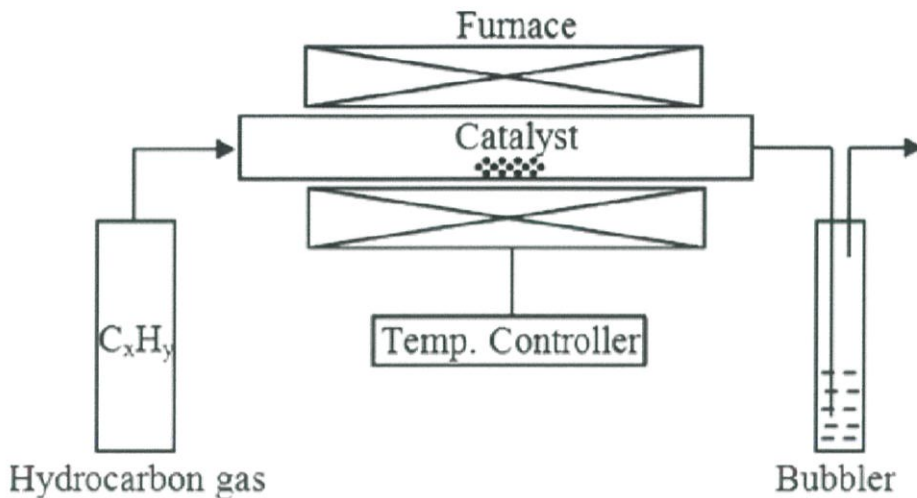
ภาพที่ 2.23 ท่อนาโนคาร์บอนประเภท (a) SWCNTs และ (b) MWNTs [27]

## ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบคุณสมบัติของ SWCNTs และ MWNTs

No.	SWCNTs	MWNTs
1	กราฟีน (Graphene) มีเพียง 1 ชั้น	แผ่นกราฟีนมีหลายชั้น
2	ในการสังเคราะห์จำเป็นต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)	ไม่จำเป็นต้องมีสารเร่งปฏิกิริยา
3	การสังเคราะห์ยากกว่า เนื่องจากมีพารามิเตอร์หลายอย่างที่ต้องคำนึงถึง เช่น ความดัน และอุณหภูมิ เป็นต้น	ง่ายต่อการสังเคราะห์
4	ความบริสุทธิ์ต่ำ	ความบริสุทธิ์สูง
5	ภายในโครงสร้างมีโอกาการสะสม (Accumulation) น้อย	โอกาการเกิดการสะสมมาก
6	ง่ายต่อการวิเคราะห์	โครงสร้างมีลักษณะซับซ้อน

## 2.4.2 กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

ไฮโดรคาร์บอนไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) ผ่านเข้าในเตา (Tubular reactor) โดยภายในมีสารเร่งปฏิกิริยา ที่อยู่ภายใต้อุณหภูมิสูง (600 – 1200 °C) เพื่อให้สารไฮโดรคาร์บอนแตกตัว และเกิดเป็น CNTs จากการตกผลึกในสารเร่งปฏิกิริยาภายในเตา เริ่มจาก ไฮโดรคาร์บอนไฮโดรคาร์บอน เข้ามาติดกับสารเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนของโลหะร้อน และแตกตัวเป็นคาร์บอนและไฮโดรเจน (โดยไฮโดรเจนจะออกนอกระบบไป) และก๊าซคาร์บอนละลายรวมกับโลหะที่อุณหภูมิสูง

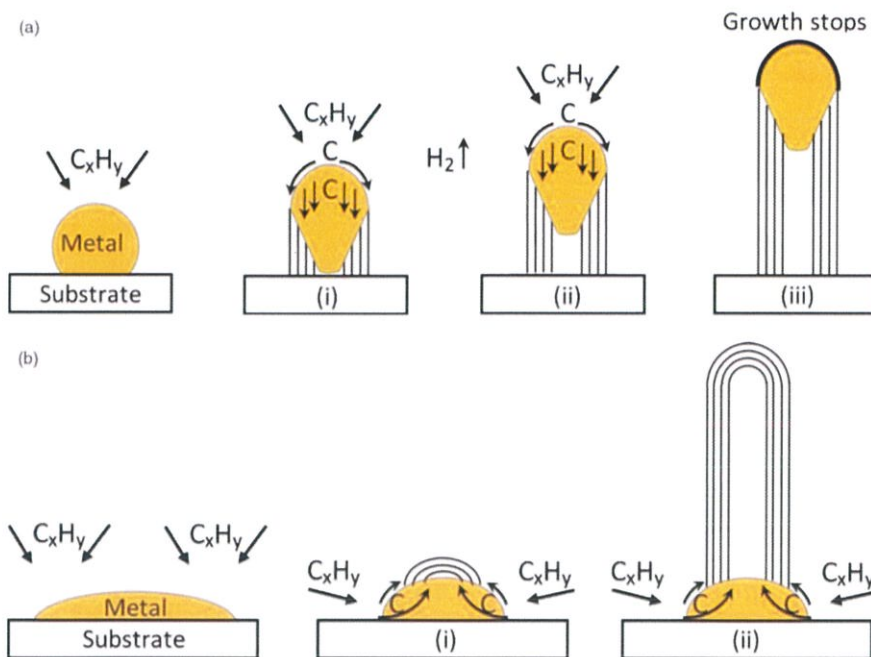


ภาพที่ 2.24 โครงสร้างเตา CVD อย่างง่าย

โดยกลไกในการเกิดท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถแบ่งออกได้ 2 ประเภท ดังนี้ ประเภทที่ 1 แสดงในภาพที่ 2.25 (a) จะเกิดขึ้นเมื่อแรงกระทำระหว่างสารเร่งปฏิกิริยาและฐานรองรับอ่อนแรง (มุมสัมผัส: contact angle ระหว่างโลหะและฐานรองรับเป็นมุมแหลม) ก๊าซไฮโดรคาร์บอนแตกตัว ด้านบนโลหะ คาร์บอนแพร่เข้าภายในโลหะ และท่อนาโนคาร์บอนตกตะกอนใต้โลหะ ดันให้อนุภาคโลหะทั้งอนุภาคขึ้นจากฐานรองรับ (ทำให้ด้านบนของโลหะพร้อมสำหรับการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนตัวใหม่ตลอด) และท่อนาโนคาร์บอนโตต่อจนยาวขึ้นเรื่อยๆ จนเมื่อโลหะทุกครอบคลุมไปด้วยคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอนจึงหยุดโต เรียกประเภทนี้ว่า โครงสร้างที่โตจากด้านบน (Tip-growth model) ประเภทที่ 2 แสดงในภาพที่ 2.25 (b) เกิดขึ้นในกรณีของแรงกระทำระหว่างสารเร่งปฏิกิริยาและฐานรองรับแข็งแรง (มุมสัมผัสระหว่างโลหะและฐานรองรับเป็นมุมป้าน) เริ่มจากการแตกตัวของสารไฮโดรคาร์บอนและคาร์บอนแพร่เข้าภายในโลหะเหมือนกัน Tip-growth model แต่การตกตะกอนของท่อนาโนคาร์บอนไม่สามารถดันให้โลหะยกตัวขึ้นจากฐานรองรับได้ ดังนั้นตะกอนจึงถูกกระตุ้นให้เคลื่อนออกมาจากโลหะ (ในทิศทางที่ไกลออกมาจากฐานรองรับ และมีแรงกระทำต่อฐานรองรับน้อยลง) ผลึกคาร์บอนก่อตัวเหมือนโดมครึ่งวงกลม (Hemispherical dome)

โดยมีอนุภาคสารเร่งปฏิกิริยาเป็นฐาน เรียกประเภทนี้ว่า โครงสร้างที่โตจากฐาน (Base-growth model)

โครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนทั้งผนังเดี่ยวและผนังคู่ถูกควบคุมจากขนาดของอนุภาคสารเร่งปฏิกิริยา เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กประมาณนาโนเมตร จะเกิดท่อนาโนคาร์บอนในลักษณะผนังเดี่ยวขึ้น และเมื่อขนาดอนุภาคประมาณหลายสิบนาโนเมตรเป็นต้นไป จะเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังคู่ นอกจากนี้แล้วโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนยังมีปัจจัยอื่นๆอีกมาก เช่น ไฮโดรคาร์บอน สารเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของก๊าซ เวลาในการสังเคราะห์ และประเภทของเตา เป็นต้น



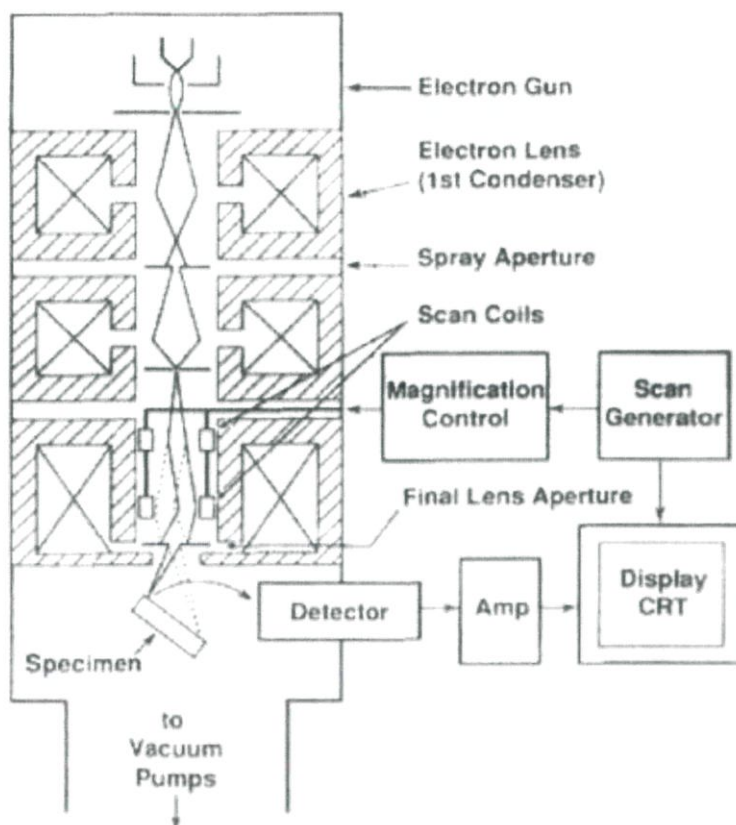
ภาพที่ 2.25 กลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนแบ่งเป็น (a) Tip-growth model และ (b) Base-growth model

## 2.5 เครื่องมือวิเคราะห์

### 2.5.1 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

ภายในเครื่องมือ SEM ประกอบด้วยส่วนต่างๆโดยสังเขปดังภาพที่ 2.26 โดยแต่ละส่วนทำหน้าที่ต่างกัน เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) อิเล็กตรอนจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมา โดยมีเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) สำหรับควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอน เริ่มจากเลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอน ให้มีพื้นที่หน้าตัดเล็กลง และเลนส์วัตถุ (Objective lens) โฟกัสลำอิเล็กตรอนไปบน

พื้นผิวของตัวอย่าง จะทำให้เกิดสัญญาณ (Signal) และจะมีอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (Detector) เพื่อแปลงเป็นภาพสามมิติ ซึ่งแสดงโครงสร้างบริเวณพื้นผิวของตัวอย่าง



ภาพที่ 2.26 โครงสร้างโดยสังเขปที่อธิบายการทำงานของ SEM

### 2.5.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

เครื่องมือ XRD เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของอะตอมต่างๆ ในโมเลกุล สารประกอบ ซึ่งสามารถวัดได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาค จะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนทำมุมกับระนาบของวัตถุ ซึ่งเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ โดยระยะห่างระหว่างระนาบสามารถคำนวณได้จากกฎของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังนี้

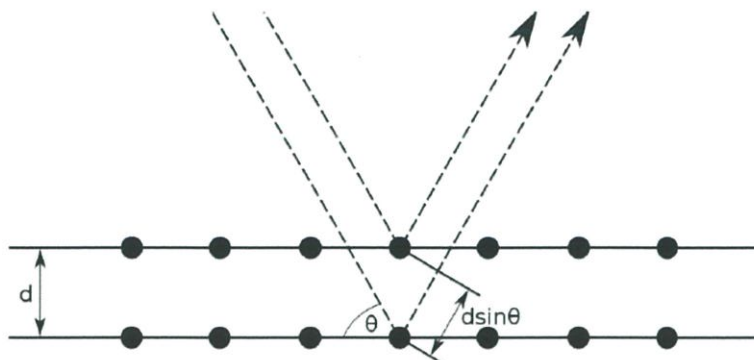
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

เมื่อ  $n$  คือ เลขจำนวนเต็ม

$\theta$  คือ มุมตกกระทบ

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ



ภาพที่ 2.27 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผ่านระนาบผลึก

### 2.5.3 เครื่องมือวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical)

โดยทั่วไปแล้ว การวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้าเคมีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) จะประกอบไปด้วย 3 ขั้ว คือ ขั้วอ้างอิง (Reference electrode) ขั้วทำงาน (Working electrode) และขั้วเคาท์เตอร์ (Counter electrode) โดยอาศัยการจ่ายศักย์ไฟฟ้าให้แก่สารละลาย ที่ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 แข่อยู่ และตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้า โดยขั้วทำงานที่ได้รับศักย์ไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) และ/หรือปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ถูกตรวจสอบ ในส่วนของขั้วเคาท์เตอร์จะเกิดปฏิกิริยาตรงข้ามกับขั้วทำงาน แต่กระบวนการที่เกิดขึ้นนั้นไม่ถูกตรวจสอบ ในขณะที่ขั้วอ้างอิงทำหน้าที่ให้ระบบสมดุลนั่นเอง

## 2.6 ทฤษฎีในการคำนวณ (computational method)

### 2.6.1 ระบบที่มีหลายอนุภาค (Many body) [16]

ระบบที่มีหลายอนุภาคเป็นปัญหาที่เกิดขึ้นกับการอธิบายสมบัติต่างๆของระบบเล็กๆ (Microscopic system) ที่ประกอบด้วยอนุภาคที่มีอันตรกิริยาต่อกันมากมาย ซึ่งอนุภาคนี้มีอยู่ไม่จำกัด โดยเฉพาะกับระบบที่เป็นผลึก กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics) ใช้ในการแก้ปัญหานี้ และสามารถอธิบายระบบได้อย่างถูกต้อง โดยปฏิสัมพันธ์ที่ซ้ำๆกันระหว่างอนุภาค สร้างความสัมพันธ์ทางควอนตัมขึ้นมา (Quantum entanglement) ดังนั้นฟังก์ชันคลื่น (Wave function) เป็นสิ่งที่มีความซับซ้อนมาก เนื่องจากประกอบด้วยข้อมูลต่างๆมากมาย จึงอาศัยการคำนวณทางวิทยาศาสตร์ (Computationally intensive field of science) เพื่อแก้ปัญหานี้ ทำให้ได้ผลลัพธ์เกี่ยวกับข้อมูลของระบบ หรือวัสดุอื่นๆได้อย่างถูกต้อง

## 2.6.2 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory) [16]

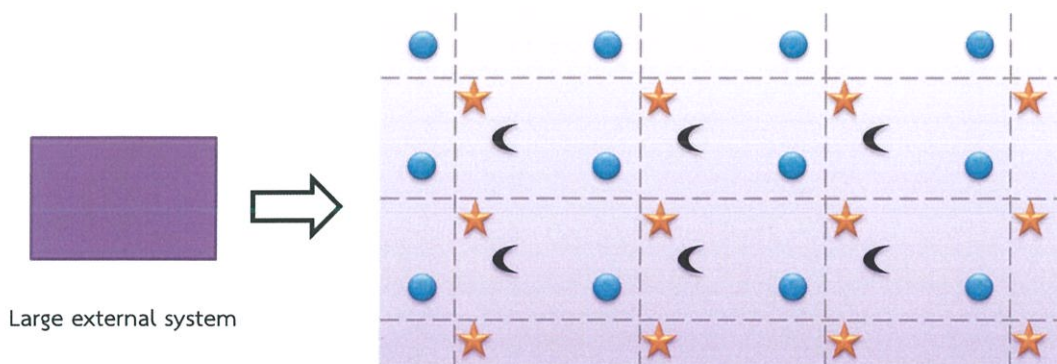
ทฤษฎีเชิงฟังก์ชันของความหนาแน่นเป็นทฤษฎีทางควอนตัมที่ใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (โดยทั่วไปแล้วคือ พลังงานในสถานะพื้น) ของระบบหลายอนุภาค โดยเฉพาะในอะตอม และโมเลกุล โดยทฤษฎีนี้สามารถใช้ในการคำนวณหาคุณสมบัติต่างๆ ของระบบหลายอิเล็กตรอนผ่านการใช้คณิตศาสตร์ที่เรียกว่า ฟังก์ชันนัล (Functional) หรือฟังก์ชันของฟังก์ชันอื่น ซึ่งในที่นี้ทุกปริมาณจะถูกเขียนอยู่ในรูปของฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) ดังนั้นชื่อของทฤษฎีเชิงฟังก์ชันของความหนาแน่น จึงมาจากการใช้ฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั่นเอง โดยข้อดีของการคำนวณปริมาณต่างๆ ผ่านความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนที่จะเป็นฟังก์ชันคลื่นโดยตรง คือ ช่วยลดความยุ่งยากในการเผชิญกับฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคที่มีหลายองศาอิสระ มายู่เกี่ยวกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนซึ่งมีเพียง 3 องศาอิสระเท่านั้น

## 2.6.3 เงื่อนไขขอบเขตแบบซ้ำกัน (Periodic Boundary Condition: PBC)

เป็นกลุ่มของเงื่อนไขขอบเขต (Boundary conditions) ซึ่งมักจะถูกใช้ในการประมาณระบบใหญ่ๆ โดยใช้เพียงส่วนเล็กๆ เรียกว่า ยูนิทเซลล์ซึ่งเป็นหน่วยพื้นฐานที่ประกอบกันเป็นผลึก ซึ่งเป็นหน่วยที่เล็กที่สุดที่จัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึกนั้นๆ

จากภาพที่ 2.28 ทุกอะตอมที่อยู่ภายในอะตอมที่ใช้เป็นตัวแทนในการคำนวณ (กล่องสีม่วงด้านซ้ายมือ) จะถูกสร้างขึ้นมาในลักษณะซ้ำๆ กัน ไปยังที่ว่างข้างๆ จนกลายเป็นผลึกที่ไม่มีที่สิ้นสุด

ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าเซลล์ดั้งเดิม (กล่องที่ใช้คำนวณ) และภาพเหมือนนั้นๆ มีส่วนที่เหมือนกันคือ จำนวน ตำแหน่ง และโมเมนตัมของอะตอม รวมถึงขนาดและรูปร่างด้วย พบว่าไม่เพียงแค่ว่าแต่ละอนุภาคภายในกล่องนั้น ที่มีปฏิสัมพันธ์ต่อกัน แต่ยังรวมถึงอนุภาคในภาพเหมือนที่อยู่ติดกันนั้นด้วย แต่ตำแหน่งของอนุภาคของกล่องที่ใช้คำนวณนั้น ไม่มีผลต่อแรงและพฤติกรรมของระบบใหญ่



ภาพที่ 2.28 ตัวอย่างของยูนิทเซลล์ที่อยู่ภายในระบบใหญ่

## 2.6.4 การคำนวณแบบวนรอบทำซ้ำ (Self-consistent field: SCF calculation)

ขั้นตอนที่สำคัญมีดังนี้

2.6.4.1 ทำการเดาค่าความหนาแน่นขึ้นมา จากนั้นแทนในสมการ

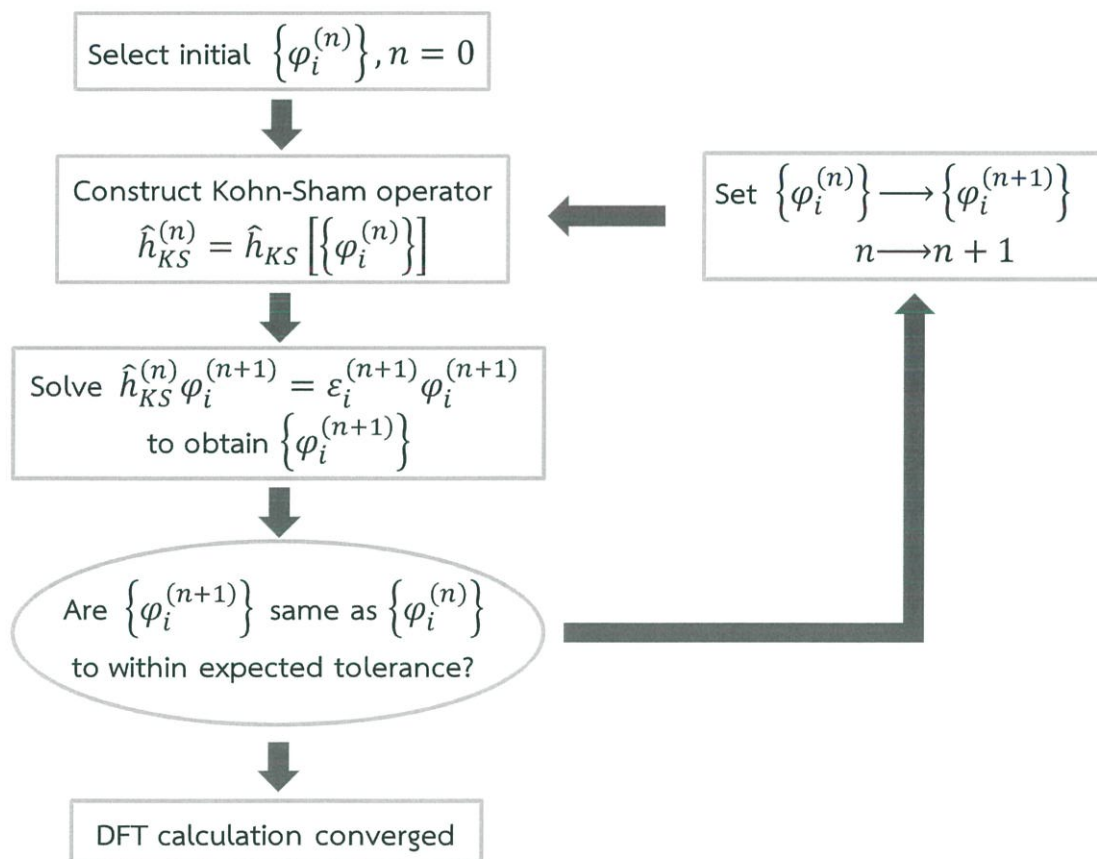
2.6.4.2 แก้สมการเพื่อหาค่าฟังก์ชันคลื่น

2.6.4.3 คำนวณหาค่าความหนาแน่นใหม่

2.6.4.4 นำค่าความหนาแน่นใหม่ที่ได้นี้แทนไปในสมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation)

2.6.4.5 หาค่าฟังก์ชันคลื่นอีกครั้งหนึ่ง

2.6.4.6 คำนวณจนกระทั่งความหนาแน่นเข้าสู่ค่าใดค่าหนึ่ง หรือมีระดับความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับได้



ภาพที่ 2.29 ขั้นตอนวิธีการวนซ้ำรอบ

## 2.6.5 ฟังก์ชันในการคำนวณ [16]

### 2.6.5.1 Local functional: Local Density Approximation (LDA)

มักถูกใช้ในการคำนวณเกี่ยวกับแถบพลังงานและพลังงานรวม (Total energy) สำหรับลักษณะทางกายภาพของของแข็ง แต่ไม่สามารถอธิบายควอนตัมเชิงเคมีได้ เนื่องจากไม่มีความแม่นยำพอในการอธิบายการทำพันธะเคมีในโมเลกุล (เรียกว่า ความแม่นยำทางเคมี (Chemical accuracy) สำหรับการคำนวณจะต้องไม่มากกว่า 1 kcal/mol ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.04336 eV/particle

ในการคำนวณฟังก์ชันความหนาแน่น การประมาณค่า LDA ใน Inhomogeneous many-body แยกเป็น 2 ส่วน คือ Homogeneous interaction problem และ Inhomogeneous noninteraction problem

### 2.6.5.2 Semilocal functional: Gradient-Expansion Approximation (GEA), Generalized Gradient Approximation (GGA)

GGA ใช้ในการแก้ไขข้อจำกัดของวิธีอื่นๆ โดยฟังก์ชันที่นิยมใช้ในทางกายภาพคือ GGA PBE และในทางเคมีคือ BLYP ซึ่งในปัจจุบัน GGA สามารถบอกข้อมูลเกี่ยวกับพันธะเคมีได้ทุกพันธะ (พันธะไอออนิก; Ionic bond, พันธะโลหะ; Metallic bond, พันธะโควาเลนต์; Covalent bond และพันธะไฮโดรเจน; Hydrogen bridge แต่สำหรับแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals interaction) GGA และ LDA ธรรมดาไม่สามารถอธิบายได้ แต่ทั้งในเชิงกายภาพและเคมีนั้น การใช้ GGA นำไปสู่ความก้าวหน้าที่ดีกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ LDA เนื่องจาก ความแม่นยำทางเคมีนั้นยังมีความถูกต้องมากนัก แต่ถือว่ามีความแม่นยำกว่า LDA

### 2.6.5.3 Orbital functionals and other nonlocal approximation: Meta-GGA, SIC, OEP

ในการคำนวณทางเคมีควอนตัมนั้น ฟังก์ชันที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือ B3LYP ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่ได้จากการรวมกันของฟังก์ชัน LDA และ GGA โดย Becke's three-parameter hybrid functional B3 สำหรับแลกเปลี่ยน ฟังก์ชันร่วมต่างๆไป เช่น B3 จะเป็นการรวมกันของบางส่วนของฟังก์ชันแลกเปลี่ยน (Exchange function) แบบฮาร์ทรี-ฟ็อก (Hartree-Fock) ในฟังก์ชันความหนาแน่น ทำให้ B3 เป็นฟังก์ชันแลกเปลี่ยนที่ประสบความสำเร็จที่สุดในการประยุกต์ใช้งานจริง

# บทที่ 3

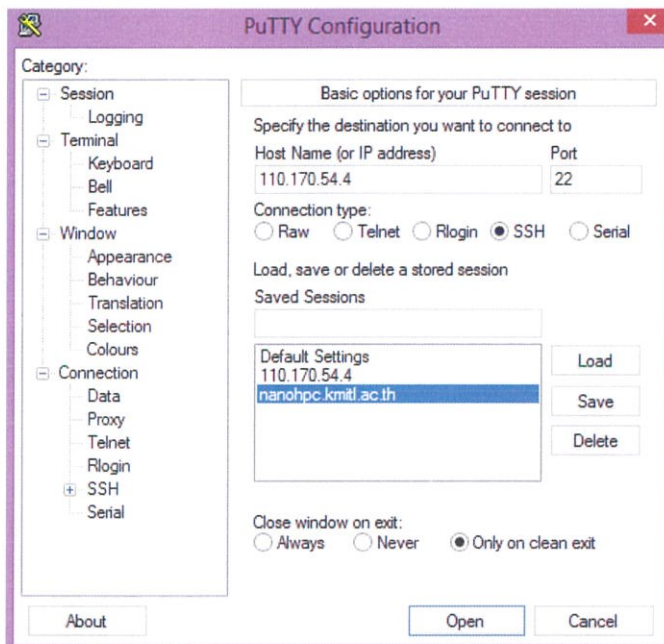
## วิธีดำเนินงานวิจัย

### 3.1 โปรแกรมที่ใช้คำนวณ

#### 3.1.1 VASP

##### 3.1.2.1 ขั้นตอนการคำนวณ

(1) เปิดโปรแกรม  (PuTTY) เป็นโปรแกรมที่ใช้สำหรับเชื่อมโยงเครื่องคอมพิวเตอร์ที่ใช้ ไปยังเครื่องเซิร์ฟเวอร์หลัก เพื่อใช้งานทรัพยากรในนั้น ซึ่งเซิร์ฟเวอร์ของวิทยาลัยนาโนฯคือ nanohpc.kmitl.ac.th ดังภาพที่ 3.1



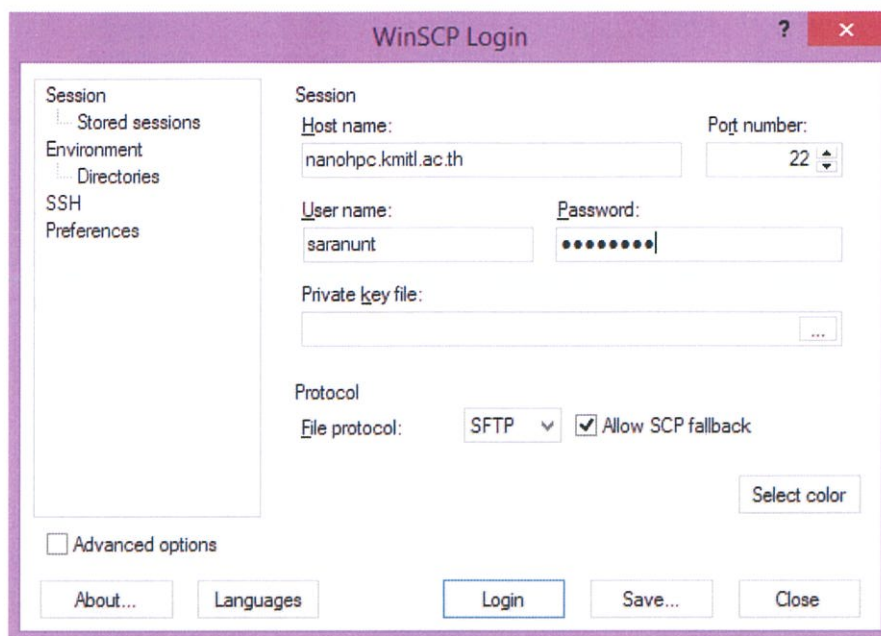
ภาพที่ 3.1 การเข้าใช้งานและเลือกเซิร์ฟเวอร์สำหรับการเชื่อมต่อโดยโปรแกรม PuTTY

(2) สร้าง Input file ทั้ง 5 ได้แก่ POSCAR, POTCAR, INCAR, KPOINTS และ script ซึ่งรายละเอียดของแต่ละไฟล์ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น จากนั้นส่งคำนวณงาน

(3) เมื่อคำนวณงานเสร็จแล้ว อาศัยโปรแกรม  (winSCP) ดังแสดงในภาพที่ 3.2 เพื่อนำ Output file ซึ่งเป็นไฟล์ข้อมูลที่สำคัญหลังจากการคำนวณ แบ่งเป็น

(3.1) CONTCAR คือ ไฟล์โครงสร้างที่เปลี่ยนไปหลังจากการคำนวณ ทั้งค่าแลตทิซพารามิเตอร์และตำแหน่งของอะตอม

(3.2) OSZICAR คือ ไฟล์พลังงานทั้งหมดหลังจากการคำนวณ



ภาพที่ 3.2 การเข้าใช้งานด้วยโปรแกรม winSCP

(4) ศึกษาโครงสร้าง โดยการนำไฟล์ CONTCAR ที่ได้ เปิดโปรแกรม 

(VESTA)

### 3.1.2.2 คำสั่งลินุกซ์ (Linux)

ตารางที่ 3.1 คำสั่งลินุกซ์พื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณ

คำสั่ง	หน้าที่	ตัวอย่างการใช้งาน
Ls	แสดงรายชื่อไฟล์ทั้งหมดในโฟลเดอร์ (Folder)	-
Cp	คัดลอกไฟล์	cp source/file .
mv	เปลี่ยนชื่อไฟล์	mv oldname newname
rm	ลบไฟล์	rm POSCAR
rm -r	ลบทั้งโฟลเดอร์	rm -r foldername
cd	ย้ายไปยังโฟลเดอร์ที่ต้องการ	cd .. (ถอยกลับ 1 ครั้ง)
mkdir	สร้างโฟลเดอร์ใหม่	mkdir foldername
cat	ดูเนื้อหาของไฟล์เท็กซ์ (Text) เพื่อเปรียบเทียบ	cat POSCAR CONTCAR
	รวมไฟล์	cat Cu O > POTCAR
vi	เขียนหรือแก้ไขข้อมูลในไฟล์เท็กซ์	vi INCAR
:wq	บันทึกข้อมูลและออกจากไฟล์เท็กซ์นั้นๆ	-

### ตารางที่ 3.1 (ต่อ)

:q	ออกจากไฟล์เท็กซ์นั้นๆ	-
qsub	ส่งงานคำนวณบนเซิร์ฟเวอร์	qsub scriptname.pbs
qdel	ยกเลิกงานที่ส่งคำนวณบนเซิร์ฟเวอร์	qdel jobid
more	เข้าสู่ไฟล์เท็กซ์โดยไม่มีทางเลือกใดๆ	more OSZICAR
qi	ดูคิวงานที่มีคำสั่งคำนวณ พร้อมบอกถึงจำนวน CPUs ที่อยู่บนเซิร์ฟเวอร์ (server)	-
qstat	ดูคิวงานที่มีคำสั่งคำนวณบนเซิร์ฟเวอร์	-

#### 3.1.2.3 ไฟล์สำหรับการคำนวณด้วย VASP

ในการคำนวณด้วย VASP จำเป็นต้องมี Input file พื้นฐานที่ป้อนให้แก่ระบบ เพื่อเป็นข้อมูลที่ใช้คำนวณ ประกอบด้วย 5 ไฟล์ ดังนี้

(1) POSCAR คือ ไฟล์ที่ระบุแลตทิซพารามิเตอร์ของผลึก รวมถึงตำแหน่งของอะตอมในผลึกนั้นๆ

```

CuO
4.777300076337623
  1.0000000000000000    0.0000000000000000    0.0000000000000000
  0.0000000000000000    0.7328605577999999    0.0000000000000000
 -0.1811870106000000    0.0000000000000000    1.0827308810000000
Cu   O
  4     4
Direct
0.2500000000000000    0.2500000000000000    0.0000000000000000
0.7500000000000000    0.7500000000000000    0.0000000000000000
0.7500000000000000    0.2500000000000000    0.5000000000000000
0.2500000000000000    0.7500000000000000    0.5000000000000000
0.0000000000000000    0.4160000090000011    0.2500000000000000
0.0000000000000000    0.5839999909999989    0.7500000000000000
0.5000000000000000    0.9160000090000011    0.2500000000000000
0.5000000000000000    0.0839999909999989    0.7500000000000000

```

ภาพที่ 3.3 ตัวอย่างไฟล์ POSCAR ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์

(2) POTCAR คือ ไฟล์ข้อมูลของอะตอมทั้งหมดในผลึก ซึ่งในกรณีนี้ได้แก่ คอปเปอร์และออกซิเจน

a) PAW\_PBE Cu 22Jun2005  
11.00000000000000  
parameters from PSCTR are:  
VRHFIN =Cu: d10 p1  
LEXCH = PE  
EATOM = 1390.9808 eV, 102.2342 Ry

b) PAW\_PBE O 08Apr2002  
6.00000000000000  
parameters from PSCTR are:  
VRHFIN =O: s2p4  
LEXCH = PE  
EATOM = 432.3788 eV, 31.7789 Ry

TITEL = PAW\_PBE Cu 22Jun2005  
LULTRA = F use ultrasoft PP ?  
IUNSCR = 1 unscreeen: 0-lin 1-nonlin 2-no  
RFACOR = 2.000 partial core radius  
POMASS = 63.546; ZVAL = 11.000 mass and valenz  
RCORE = 2.300 outmost cutoff radius  
RWIGS = 2.200; RWIGS = 1.164 wigner-seitz radius (au A)  
ENMAX = 295.446; ENMIN = 221.985 eV  
ICORE = 3 local potential  
LCOR = T correct aug charges  
LPAW = T paw PP  
EAG = 586.980  
DEXC = 0.000  
RMAX = 2.344 core radius for proj-oper  
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere  
RDEF = 2.302 radius for radial grids  
RDEPT = 1.771 core radius for aug-charge

TITEL = PAW\_PBE O 08Apr2002  
LULTRA = F use ultrasoft PP ?  
IUNSCR = 1 unscreeen: 0-lin 1-nonlin 2-no  
RFACOR = 1.200 partial core radius  
POMASS = 16.000; ZVAL = 6.000 mass and valenz  
RCORE = 1.520 outmost cutoff radius  
RWIGS = 1.550; RWIGS = 0.820 wigner-seitz radius (au A)  
ENMAX = 400.000; ENMIN = 300.000 eV  
ICORE = 2 local potential  
LCOR = T correct aug charges  
LPAW = T paw PP  
EAG = 605.392  
DEXC = 0.000  
RMAX = 1.553 core radius for proj-oper  
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere  
RDEF = 1.550 radius for radial grids  
RDEPT = 1.329 core radius for aug-charge

ภาพที่ 3.4 ตัวอย่างไฟล์ POTCAR ที่ใช้ในการคำนวณ โดย (a) คอปเปอร์ และ (b) ออกซิเจน

(3) INCAR คือ ไฟล์ที่กำหนดพารามิเตอร์ต่างๆในการคำนวณ

```
System = CuO
ISTART = 0
NWRITE = 0

! electronic relaxation
ENCUT = 520
PREC = Accurate
ISPIN = 2
ICHARG = 0
ALGO = Normal
EDIFF = 1.0E-8
EDIFFG = 1.0E-4
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.05
NSW = 100
IBRION = 2
NELMIN = 4

ISIF = 3

! PAW's
LREAL = .FALSE.

! parallelisation
LPLANE = .FALSE.

! output
LWAVE = .TRUE.
LCHARG = .TRUE.
```

ภาพที่ 3.5 ตัวอย่างไฟล์ INCAR ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์

(4) KPOINTS คือ ไฟล์ข้อมูลการแบ่งช่อง (Grid) หรือความละเอียดในการคำนวณในระบบ 3 มิติ

```

K-Points
0
Monkhorst Pack
11 11 11
0 0 0

```

ภาพที่ 3.6 ตัวอย่างไฟล์ KPOINTS ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์

(5) Script file คือ ไฟล์คำสั่งที่ใช้ในการคำนวณงาน ลงท้ายด้วย “.pbs”

```

##### Run vasp program #####
#### Standard VASP 5.4.1 ####
/share/apps/openmpi/1.10.0/bin/mpirun -np $NPROCS -machinefile nodes.txt /share/apps/vasp/5.4.1/vasp_std

```

ภาพที่ 3.7 ตัวอย่างไฟล์คำสั่งคำนวณ ที่ใช้กับระบบโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์

### 3.1.2.4 พารามิเตอร์ที่สำคัญของไฟล์ INCAR

ความหมายของพารามิเตอร์ในไฟล์ INCAR

(1) EDIFF คือ การกำหนดเงื่อนไขหยุดการคำนวณของ Electronic loop โดยผลต่างพลังงานของรอบปัจจุบันและรอบก่อนหน้าจะต้องมีค่าน้อยกว่า EDIFF ที่ตั้งไว้ การคำนวณถึงจะหยุดลง

(2) EDIFFG คือ การกำหนดเงื่อนไขหยุดการคำนวณของ Ionic relaxation loop โดยผลต่างพลังงานของรอบปัจจุบันและรอบก่อนหน้าจะต้องมีค่าน้อยกว่า EDIFFG ที่ตั้งไว้ การคำนวณถึงจะหยุดลง

(3) ENMAX คือ พารามิเตอร์ที่บ่งบอกพลังงานคัทออฟ (Cutoff energy) ของคลื่นระนาบ (Plane wave) ในหน่วย eV และควรมีค่าประมาณ 1.3 เท่าของ ENMAX ของธาตุที่มีค่าสูงสุดในผลึก

(4) IBRION คือ พารามิเตอร์ที่ใช้ในการกำหนดการเคลื่อนที่และการยับของไอออน โดย IBRION ที่สำคัญ ได้แก่ 0: Molecular dynamics, 1: Ionic relaxation (RMM-DIIS) และ 2: Ionic relaxation (Conjugate gradient algorithm)

(5) ISIF คือ การกำหนดความเครียดและการเปลี่ยนแปลง โดย 2: ไอออนเท่านั้น และ 3: ไอออนและแลตทิซ

(6) ISMEAR คือ การครอบครองแต่ละออร์บิทัล โดย -5: DOS, -2: จากไฟล์ INCAR หรือ WAVECAR, -1: Fermi smear และ 0: Gaussian smear

(7) ISTART คือ การกำหนดคำสั่งอ่านหรือไม่อ่านไฟล์ WAVECAR โดย 0: เริ่มงานใหม่ 1: จำนวนต่อการคำนวณก่อนหน้า ซึ่งเหมาะกับการคำนวณที่ค่า ENMAX ขนาด และ

รูปร่างของเซลล์เปลี่ยนแปลงไป และ 2: เหมาะกับการคำนวณที่มีค่า Basis set เดียวกันกับการคำนวณก่อนหน้า

(8) SIGMA คือ การกำหนดความกว้างของ Smearing ในหน่วย eV โดย 0.1: ฉนวนและสารกึ่งตัวนำ และ 0.05: โลหะ

(9) LCHARG คือ การกำหนดคำสั่งเขียนความหนาแน่นประจุ (Charge densities) ไฟล์ CHGCAR และ CHG

(10) LWAVE คือ กำหนดคำสั่งการเขียนฟังก์ชันคลื่น (Wave function) ในไฟล์ WAVECAR

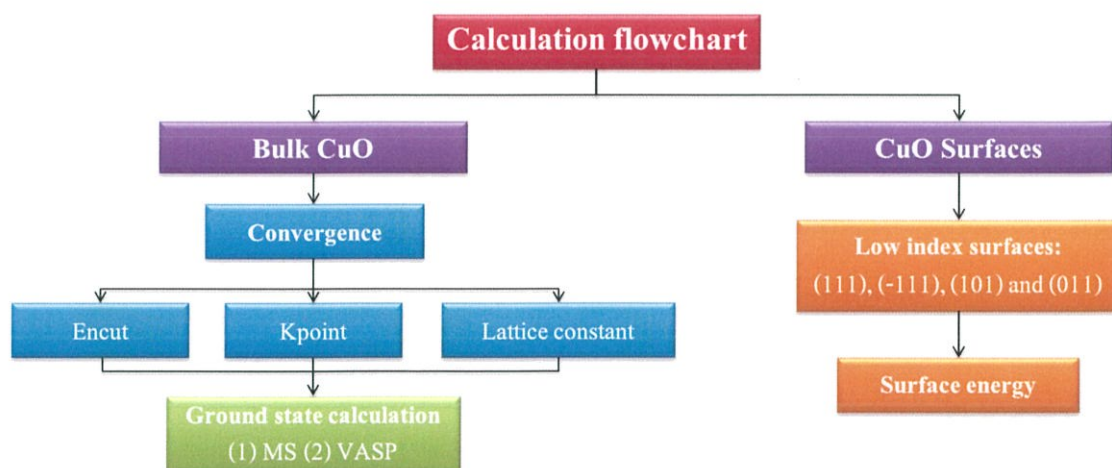
(11) NSW คือ การตั้งค่าจำนวนรอบที่มากที่สุดในการคำนวณ

(12) PREC คือ การกำหนดความแม่นยำในการคำนวณ

### 3.1.2 Material Studio 8.0

ในการคัดเลือกพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับการคำนวณ อาศัยโปรแกรม Material Studio 8.0 ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถใช้ได้ในระบบการทำงาน Windows ได้ โดยในการทดลองนี้ใช้โปรแกรมแพ็คเกจ CASTEP ในการคำนวณ เนื่องจาก CASTEP นิยมใช้ในการคำนวณเกี่ยวกับระบบของแข็ง (Solid state) ซึ่งสามารถทำนายสมบัติทางกายภาพทั่ว ๆ ไป หรือแม้แต่สมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงอีกด้วย ซึ่งฟังก์ชันนัลที่ใช้คำนวณได้แก่ LDA, GGA, GGA+U และไฮบริดฟังก์ชันนัล ได้แก่ HSE03 และ HSE06

## 3.2 การคำนวณ



ภาพที่ 3.8 แผนงานในการคำนวณระบบคอปเปอร์ออกไซด์

### 3.2.1 การหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการคำนวณ

#### 3.2.1.1 ENCUT

ในการคำนวณหา ENCUT ที่เหมาะสมกับระบบนั้น ทำได้โดยการตั้งค่าพารามิเตอร์อื่นๆให้คงที่ เพื่อให้ผลลัพธ์ที่ได้เป็นผลจากค่า ENCUT ที่ไม่เท่ากันในแต่ละการคำนวณ ได้แก่ K-points =  $10 \times 10 \times 10$  และค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a = 4.6837 \text{ \AA}$  ซึ่งเป็นค่าที่อ้างอิงจากการทดลอง [12] โดยค่า ENCUT ที่เลือกศึกษาเพื่อคำนวณหาค่าพลังงานมีดังต่อไปนี้ 300, 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520, 540, 560, 580 และ 600 eV

#### 3.2.1.2 KPOINTS

การหาค่า K-point ที่เหมาะสมของระบบนั้น จำเป็นต้องกำหนดให้พารามิเตอร์อื่นๆมีค่าคงที่ ได้แก่ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a = 4.6530 \text{ \AA}$  และ ENCUT ที่ทำให้ค่าพลังงานเสถียรคือ 520 eV โดยการคำนวณนี้ แบ่งออกเป็น 2 ชุด ได้แก่ ชุดเลขคี่ คือ 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 และ 19 และชุดเลขคู่ คือ 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 และ 20

#### 3.2.1.3 Scaling factor A

ค่าแลตทิซ  $a$  ที่เหมาะสม สามารถคำนวณหาได้ โดยการกำหนดให้ ENCUT = 520 eV และค่า K-points =  $11 \times 11 \times 11$  ซึ่งเป็นค่าที่ทำให้พลังงานเข้าสู่ค่าเสถียร โดยค่าแลตทิซ  $a$  ที่เลือกศึกษามีค่าดังนี้ 3.1, 3.3, 3.5, 3.7, 3.9, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5.0, 5.2, 5.4, 5.6, 5.8 และ  $6.0 \text{ \AA}$

### 3.2.2 โครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์

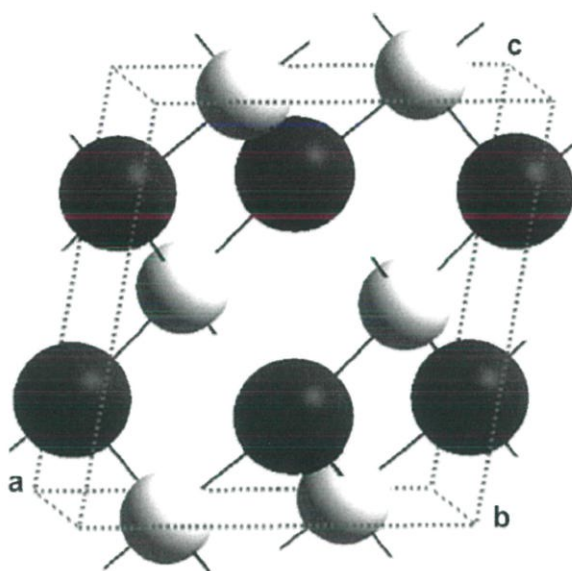
จากตารางที่ 3.2 แสดงให้เห็นว่าผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ไม่ว่าจะอยู่ลักษณะใด ล้วนเป็นผลึกที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก (monoclinic) และจัดอยู่ในกลุ่มสเปซที่ 15 นั่นคือ C2/c และมี 4 หน่วยสูตร (formula units) ต่อ 1 ยูนิตเซลล์ ดังภาพที่ 3.9 [11]

ตารางที่ 3.2 ลักษณะของโครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์กับ space group ของแต่ละโครงสร้าง

Dimension	ลักษณะ CuO	Space group	Crystal system	Lattice parameter				Ref
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	
0	Nanoparticle	#15: C2/c	Monoclinic	4.68	3.43	5.13	99.653	[17]
1	Nanowires	#15: C2/c	Monoclinic	4.60	3.46	5.14	99.300	[2]
	Nanowires	#15: C2/c	Monoclinic	4.67	3.42	5.14	99.380	[18]

ตารางที่ 3.2 (ต่อ)

1	Nanobelts	#15: C2/c	Monoclinic	4.69	3.42	5.13	-	[19]
	Nanorods	#15: C2/c	Monoclinic	4.68	3.42	5.13	99.500	[20]
2	Nanosheets	#15: C2/c	Monoclinic	4.68	3.43	5.13	99.470	[21]
3	Flower	#15: C2/c	Monoclinic	4.67	3.43	5.14	99.632	[22]
	microsphere	#15: C2/c	Monoclinic	4.68	3.43	5.13	99.420	[23]



ภาพที่ 3.9 โครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ กลุ่มสเปซที่ 15: C2/c โดยทรงกลมขนาดเล็กสีขาว และ ทรงกลมขนาดใหญ่สีดำ แสดงถึงอะตอมคอปเปอร์และอะตอมออกซิเจนตามลำดับ

โครงสร้างนี้เปรียบเสมือนกลุ่มของคอปเปอร์ออกไซด์ที่อยู่บริเวณด้านในของแท่งคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ นั่นคือ ไม่ได้อยู่ที่บริเวณพื้นผิวในการเกิดอันตรกิริยา ดังนั้นโครงสร้างในส่วนนี้จะไม่ส่งผลต่อสมบัติใด ๆ ระหว่างการเกิดอันตรกิริยาที่พื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

โดยเริ่มจากการสร้างยูนิตเซลล์ของคอปเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ข้อมูลแลตทิซพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 3.10 เป็นโครงสร้างเริ่มต้น โดยในการคำนวณนี้ได้แบ่งออกเป็น 2 แพ็คเกจ

คือ Material Studio 8.0 (CASTEP) และ VASP 5.4 โดยฟังก์ชันนัลที่ใช้ในการคำนวณด้วย MS ได้แก่ LDA, GGA-PBE, GGA-PBE+U, HSE03 และ HSE06 ในส่วนของ VASP ใช้เพียงฟังก์ชันนัล GGA-PBE เท่านั้น แต่จะมีการศึกษาผลจาก spin polarized ร่วมด้วย

Space group:  $C2/c$  (No. 15)  
 Unit-cell dimensions:  
 $a = 4.6837 \pm 5$ ,  $b = 3.4226 \pm 5$ ,  $c = 5.1288 \pm 6$  Å  
 $\beta = 99.54 \pm 1^\circ$ ,  $V = 81.08 \pm 2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 6.515 \pm 2$  g.cm<sup>-3</sup>  
 4 Cu in 4(c):  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$   
 4 O in 4(e):  $(0, y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}; 0, \bar{y}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2})$   
 with  $y = 0.4184 \pm 13$ .

Components of the mean square vibration tensor (Å<sup>2</sup>)

The  $U_{ij}$  values given are defined by the temperature factor  $\exp \{-2\pi^2(U_{11}a^*2h^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)\}$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	
Cu	$573 \pm 16$	$786 \pm 17$	$454 \pm 15$	$209 \pm 38$	$134 \pm 11$	$84 \pm 36$	( $\times 10^{-5}$ )
O	$68 \pm 11$	$111 \pm 13$	$56 \pm 10$	0	$30 \pm 9$	0	( $\times 10^{-4}$ )

ภาพที่ 3.10 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการสร้างโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์

ฟังก์ชันนัลเป็นสิ่งที่ควรคำนึงถึง เนื่องจากฟังก์ชันนัลนั้นสามารถเปรียบได้กับระดับการคำนวณที่ใช้ในการคำนวณ ซึ่งระดับที่ต่างกัน วิธีการประมาณค่าหรือค่าความถูกต้องต่าง ๆ ของการคำนวณก็ต่างกันออกกัน ซึ่งจะส่งผลโดยตรงกับผลการคำนวณ ไม่ว่าจะเป็นในด้านพลังงาน โครงสร้าง และตลอดจนสมบัติต่าง ๆ ของผลึกนั้น ๆ อีกด้วย สามารถสรุปอย่างคร่าวๆได้ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 การเปรียบเทียบคุณสมบัติของแต่ละฟังก์ชันนัล

Functional	คุณสมบัติ	Ref.
LDA	เหมาะกับการคำนวณสำหรับโลหะ แต่สำหรับระบบที่ประกอบด้วย ออกไซด์จำนวนมาก การคำนวณด้วย LDA จะทำให้ผลลัพธ์เกี่ยวกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ได้มากกว่าความเป็นจริง ในขณะที่โครงสร้างผลึกนั้น น้อยกว่าที่ควรจะเป็น	
GGA	ให้ผลลัพธ์ที่ดีกว่า Functional อื่นๆ สำหรับการคำนวณพลังงานการดูดซับ (Adsorption energy) และ Dissociation energy	[24]
	GGA ให้ผลลัพธ์ที่แม่นยำกว่าการคำนวณด้วย Functional: LDA	[25]
GGA + U	LDA และ GGA ไม่สามารถอธิบาย On-site correlation ระหว่าง อิเล็กตรอน 3d ได้ จึงต้องใช้ DFT + U มาช่วยในการแก้ปัญหา แต่ DFT + U จะมีปัญหาเกี่ยวกับ Induce the existence a local energy minima และ Rare earth elements แต่สำหรับ CuO นั้นไม่มีผลกระทบนี้	[25]

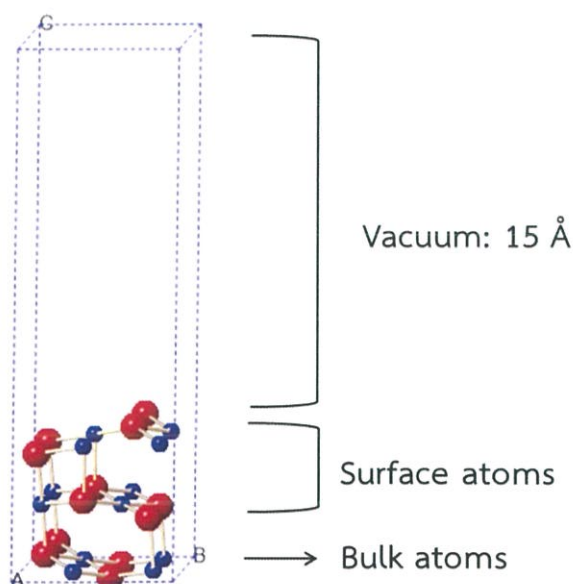
### ตารางที่ 3.3 (ต่อ)

GGA+U	ผลลัพธ์ที่คำนวณได้จาก GGA จะสร้างเป็น Metallic ground state ซึ่งเป็นผลที่ผิด จึงแก้ปัญหาดังกล่าวด้วยการเพิ่ม Hubbard U collection เป็น GGA + U	[13]
HSE06	ใช้สำหรับศึกษาระบบ Oxygen vacancies	[26]

#### 3.2.3 พื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

พื้นผิวของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์นั้น ถือเป็นสิ่งสำคัญ เนื่องจากเป็นส่วนที่เป็นพื้นผิวสัมผัสกับส่วนอื่น ๆ และเกิดอันตรกิริยาขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาระนาบดัดที่ต่ำที่สำคัญของคอปเปอร์ออกไซด์ ได้แก่ (111), ( $\bar{1}11$ ), (101) และ (011) ซึ่งระนาบที่ต่างกันนั้น จะทำให้โครงสร้างพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์แตกต่างกันไปด้วย

โครงสร้างนี้เปรียบเสมือนพื้นผิวของแท่งคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ ที่ระนาบเป็นส่วนที่เกิดอันตรกิริยากับอะตอมออกซิเจน และกลายเป็นคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ โดยการสร้างโครงสร้างนี้ เริ่มจากสร้างโครงสร้างซูเปอร์เซลล์ขนาด  $1 \times 1 \times 1$  ของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ และเลือกระนาบต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น โดยกำหนดให้ มีความหนาประมาณ 6 – 8 Å และด้านบนของระนาบเป็นระบบสุญญากาศ มีความหนาเท่ากับ 15 Å โดยอนุญาตให้อะตอม 2 ชั้นบนสุด สามารถขยับได้อย่างอิสระ ในขณะที่อะตอมในชั้นรองลงมาของโครงสร้างอยู่กับที่ (Constraints) ดังภาพที่ 3.11 ซึ่งเปรียบเสมือนโครงสร้างผลึกที่อยู่ใต้พื้นผิวระนาบนั้น ๆ ซึ่งผลึกนี้จะไม่ส่งผลใดๆต่อระนาบพื้นผิว



ภาพที่ 3.11 การจำลองพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบ (111) ด้วยขนาดซูเปอร์เซลล์  $1 \times 1$  โดยอะตอมคอปเปอร์และอะตอมออกซิเจน แสดงด้วยทรงกลมสีน้ำเงินและแดง ตามลำดับ

ในการคำนวณระบบผลึกนั้น อนุญาตให้เซลล์สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ (ISIF = 3) เนื่องจากต้องการหาคำนวณโครงสร้างที่มีความเสถียรทางพลังงาน ในขณะที่การคำนวณพื้นผิวนั้นไม่ อนุญาตให้เซลล์ขยับ เนื่องจากต้องการคำนวณการจัดเรียงตัวของอะตอมบนระนาบ จึงอนุญาตให้ ขยับได้เฉพาะอะตอม (ISIF = 2) ซึ่งพารามิเตอร์ที่ได้กล่าวไปข้างต้น สามารถตั้งค่าได้ที่อินพุตไฟล์ INCAR โดยในการคำนวณระบบพื้นผิวนี้อาศัยแพ็คเกจ VASP ฟังก์ชันนัล GGA-PBE ในการคำนวณ เมื่อจำลองพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์ระนาบต่างๆแล้ว ทำการคำนวณเพื่อหาพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ดังสมการที่ 2.4 เพื่อเปรียบเทียบในเชิงพลังงาน

ตารางที่ 3.4 ตารางแสดงลักษณะการจำลองพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์ในแต่ละระนาบ

ระนาบ	จำนวนชั้น	ความหนาระนาบ (Å)	ความหนาสุญญากาศ (Å)
(111)	3	7.707	15
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	4	8.372	15
(101)	4	7.074	15
(011)	4	6.117	15

### 3.3 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

#### 3.3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

3.3.1.1 แผ่นคอปเปอร์ (Copper foil)

3.3.1.2 แผ่นคอปเปอร์ที่เคลือบด้วยชั้นกราฟีน จาก Sungkyunkwan University

3.3.1.3 เอทานอล (Ethanol)

3.3.1.4 น้ำปอดประจุ (DI water)

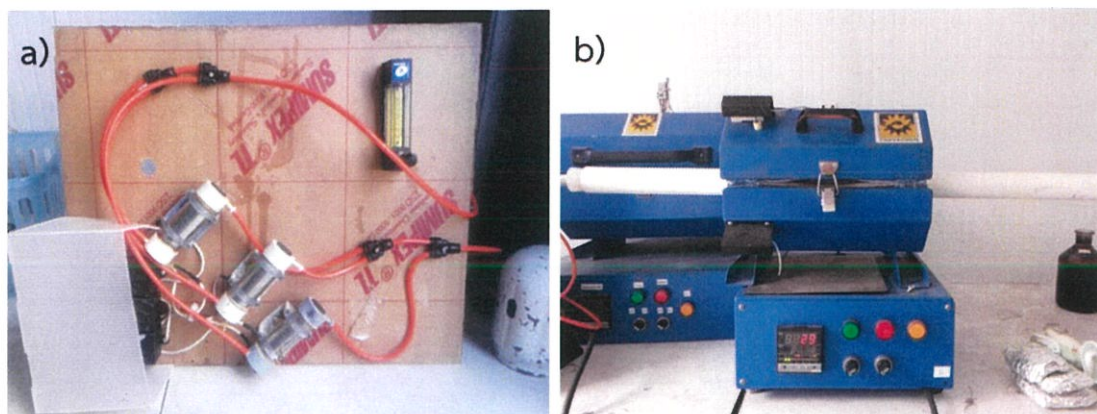
3.3.1.5 กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37%

3.3.1.6 กระจาดาลิตมีส

3.3.1.7 ก๊าซไนโตรเจน

3.3.1.8 เครื่องกำเนิดโอโซน (Ozone generator)

3.3.1.9 เต้าเผา

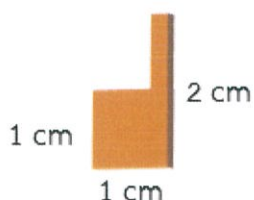


ภาพที่ 3.12 (a) เครื่องกำเนิดโอโซน และ (b) เต้าเผาที่ใช้สังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

### 3.3.2 ขั้นตอนการทดลอง

#### ขั้นตอนที่ 1: เตรียมฐานรองรับ (substrate)

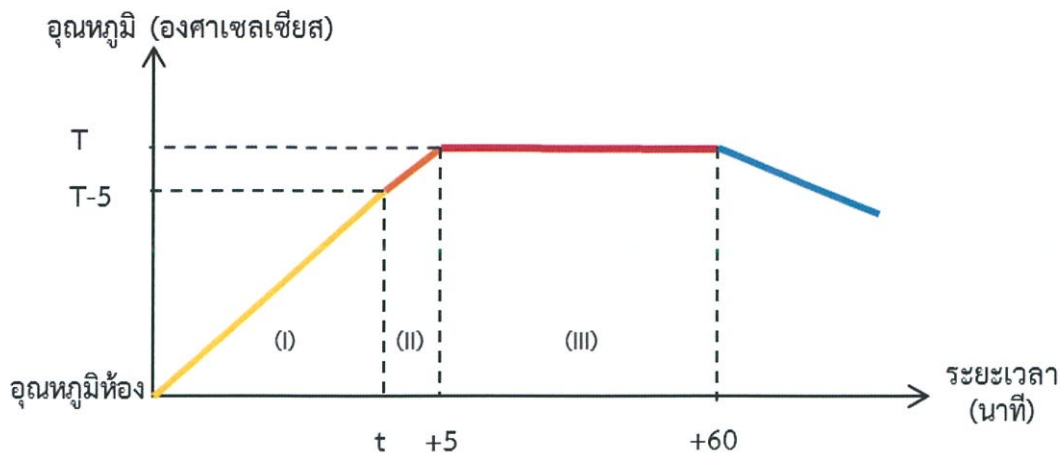
ตัดแผ่นคอปเปอร์ให้มีขนาดดังภาพที่ 3.13 และนำแผ่นคอปเปอร์ไปทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในกรดไฮโดรคลอริก(HCl) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นล้างด้วยน้ำ DI จนค่า pH เท่ากับ 7 และตามด้วยเอทานอล เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน



ภาพที่ 3.13 ลักษณะแผ่นคอปเปอร์ที่ใช้เป็นฐานรองรับในการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

#### ขั้นตอนที่ 2: สังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ด้วยเทคนิคเทอร์มอลออกซิเดชัน

นำแผ่นคอปเปอร์ที่ทำความสะอาดแล้ววางในเต้าเผา CVD ที่อยู่ภายใต้บรรยากาศก๊าซโอโซน (จากเครื่องกำเนิดโอโซน) โดยอัตราการไหลเท่ากับ 15 มล/นาที มีการตั้งอุณหภูมิ และเวลาแบ่งออกเป็น 3 ช่วง โดยในช่วงแรกให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที



ภาพที่ 3.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

### 3.3.3 เครื่องมือวิเคราะห์

#### 3.3.3.1 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)

การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology) ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง SEM ของ HITACHI รุ่น S-3400N ดังแสดงในภาพที่ 3.15



ภาพที่ 3.15 เครื่องมือวิเคราะห์ SEM

### 3.3.3.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของตัวอย่างต่าง ๆ นั้น สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง XRD ของ BURKER รุ่น D8 ADVANCE ดังแสดงในภาพที่ 3.19 โดยในการทดลองนี้ใช้เงื่อนไขในการตรวจวัด ดังนี้  $\text{CuK}\alpha\lambda = 1.54058$  อังสตรอม,  $2\Theta = 10-80$  องศา, Increment  $0.05^\circ$  และ Scan speed 0.5 วินาที



ภาพที่ 3.16 เครื่องมือวิเคราะห์ XRD

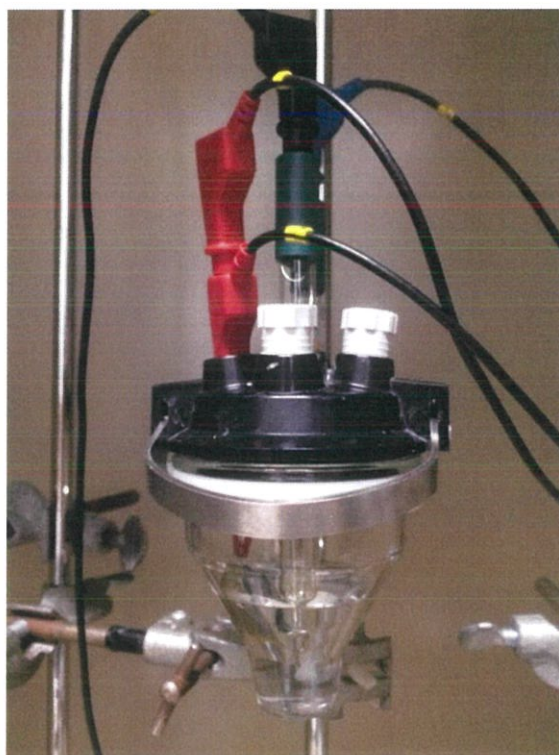
### 3.3.3.3 เครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat)

การวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้าเบื้องต้นของตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง Potentiostat โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry: CV ซึ่งในการทดลองนี้เป็น การวิเคราะห์แบบ 3 ขั้ว ได้แก่

- (1) ขั้วอ้างอิง (Reference electrode: RE): Ag/AgCl
- (2) ขั้วเคาน์เตอร์ (Counter electrode: CE): Pt
- (3) ขั้วทำงาน (Working electrode: WE): ตัวอย่าง



ภาพที่ 3.17 เครื่องมือวิเคราะห์ Potentiostat



ภาพที่ 3.18 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV ด้วยเครื่องมือ Potentiostat โดยขั้วสีฟ้า ดำ และแดง แสดงถึง ขั้ว RE, CE และ WE ตามลำดับ

## บทที่ 4

### ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

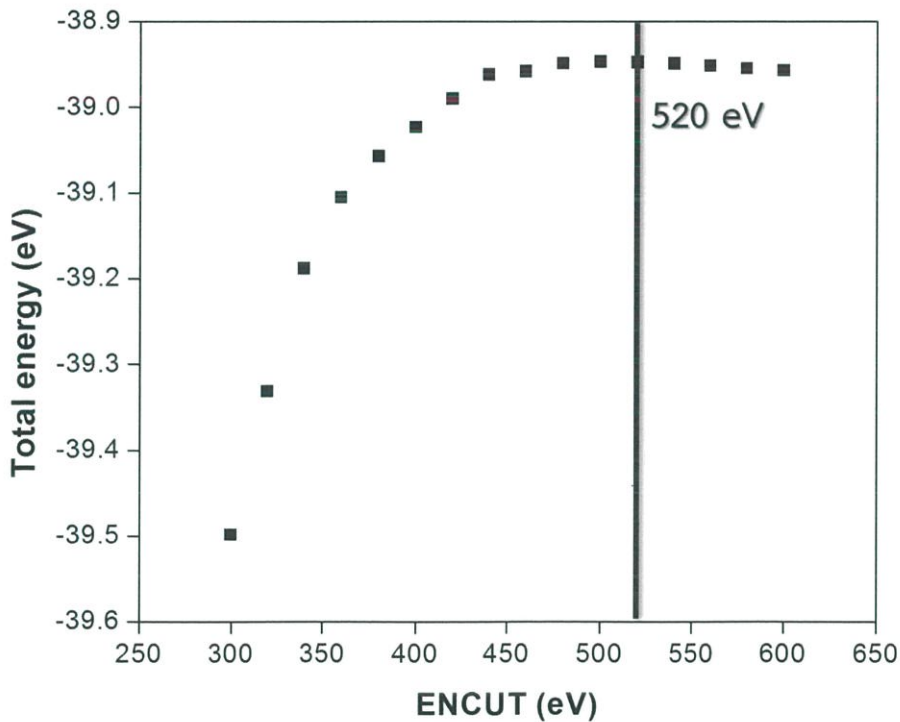
#### 4.1 การคำนวณคอปเปอร์ออกไซด์

##### 4.1.1 พารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการคำนวณ

ก่อนการคำนวณระบบใด ๆ จำเป็นต้องหาค่าพารามิเตอร์นั้น ๆ ที่ทำให้พลังงานรวมของระบบไม่เปลี่ยนแปลงไปมาก โดยพารามิเตอร์ที่สนใจ ได้แก่

##### 4.1.1.1 ENCUT

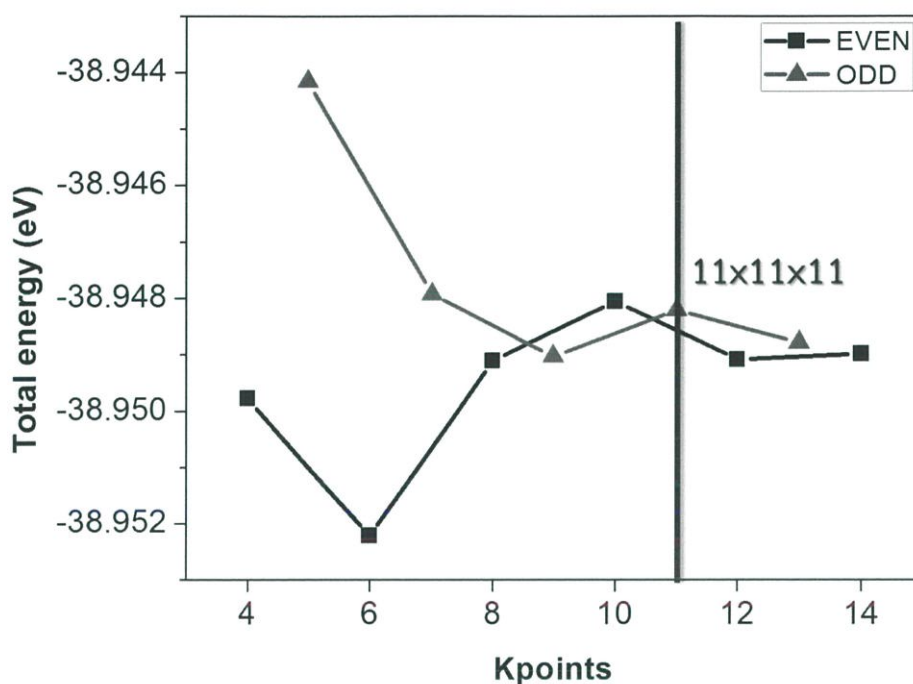
ภาพที่ 4.1 แสดงค่าพลังงานรวมที่เปลี่ยนไปตามการเปลี่ยนแปลงของค่า ENCUT จาก 300 – 600 eV พบว่าที่ ENCUT = 520 eV เป็นค่าที่ทำให้พลังงานรวมของระบบไม่เปลี่ยนแปลงแล้ว เมื่อเพิ่มค่า ENCUT หรือช่วงที่พลังงานเริ่มเสถียร นอกจากนี้อีกหนึ่งเหตุผลที่สำคัญคือ ENCUT ควรจะเป็นค่าประมาณ 1.3 เท่าของ ENMAX ของธาตุที่สูงที่มีค่าสูงสุดในผลึก (ENMAX: Cu = 295.446, O = 400) นั่นคือ 520 eV นั่นเอง



ภาพที่ 4.1 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง ENCUT ตั้งแต่ 250 – 600 eV กับพลังงานรวมของระบบ

#### 4.1.1.2 KPOINTS

การเลือกค่า K-points ที่เหมาะสมนั้น สามารถเลือกได้จากค่าที่ทำให้พลังงานรวมของระบบเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่ และในงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ (ซึ่งจะศึกษาในขั้นต่อไป) ซึ่งการใช้ k-points ที่เป็นเลขคี่จะให้ค่าที่ถูกต้องแม่นยำมากกว่านั่นเอง ดังนั้นค่า K-points ที่เหมาะสมคือ  $11 \times 11 \times 11$  ดังแสดงในภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง Kpoints ตั้งแต่ค่า 4 – 14 กับพลังงานรวมของระบบ

#### 4.1.1.3 Scaling factor A

สมการกำลัง 3 ที่พล็อตได้จากภาพที่ 4.3 แสดงดังนี้

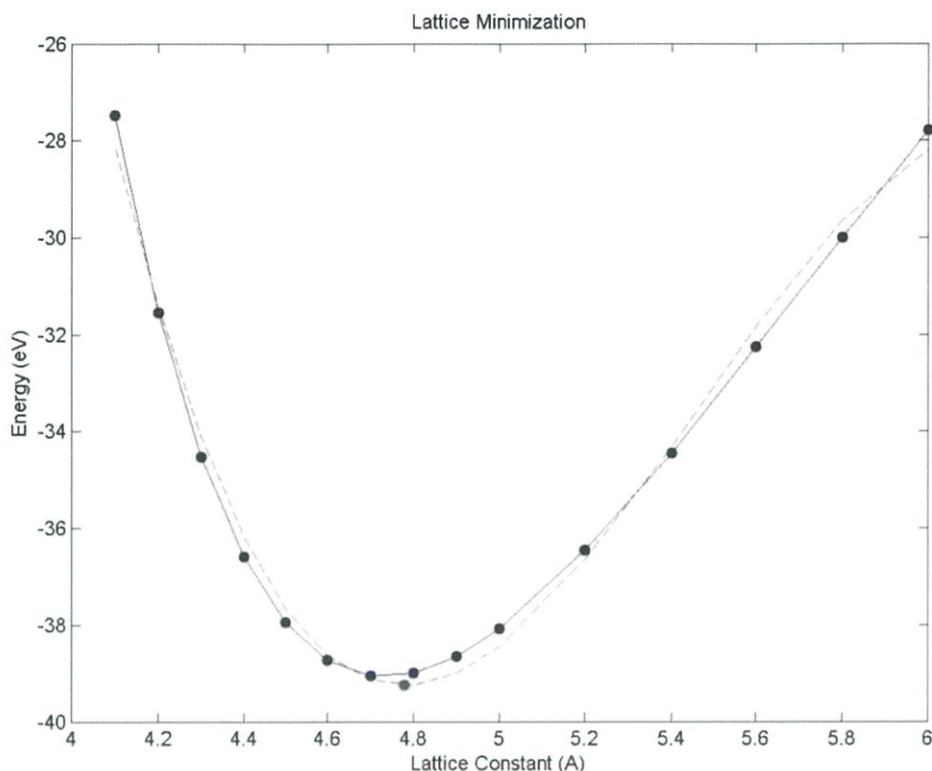
$$y = -8.9083x^3 + 145.97132x^2 - 784.7660x + 1349.6398 \quad (4.1)$$

เมื่อหาอนุพันธ์จากสมการที่ 1 ได้ผลดังต่อไปนี้

$$\frac{dy}{dx} = -26.7249x^2 + 291.94264x - 784.7660 \quad (4.2)$$

และคำตอบของ  $x$  จากสมการที่ 2 คือ 4.777300 และ 6.146937

ดังนั้นคำตอบของสมการที่เป็นไปได้คือ 4.777300 นั่นเอง ซึ่งเป็นค่าแลตทิซ  $a$  ที่จะใช้ในการคำนวณสำหรับระบบคอปเปอร์ออกไซด์ในขั้นถัดไปนั่นเอง



ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  ตั้งแต่ 4.1 – 6.0 กับพลังงานรวมของระบบ

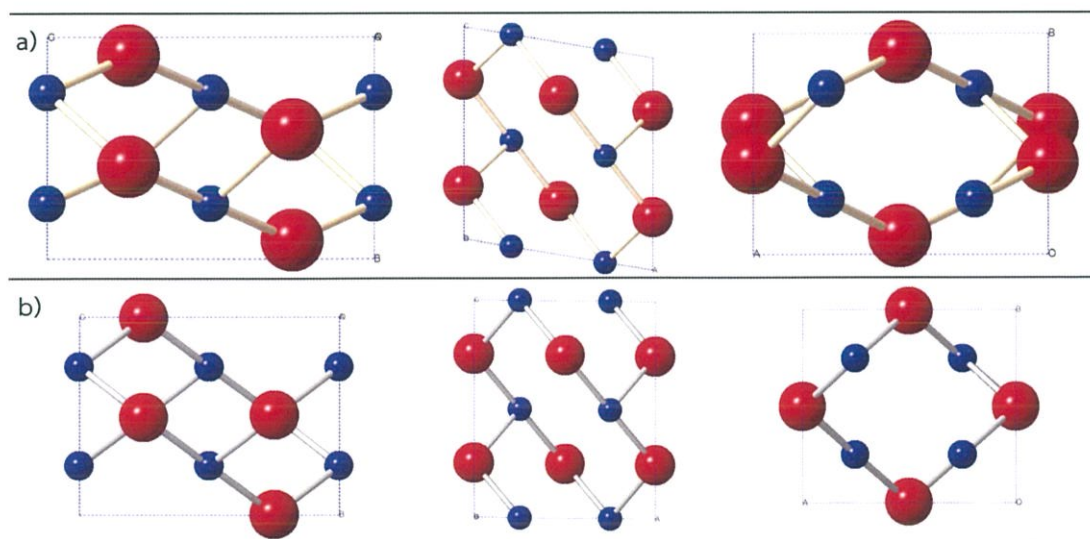
#### 4.1.2 สมบัติทางโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์

ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ แสดงในตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าจากการคำนวณด้วยโปรแกรม MS ในการคำนวณที่แต่ละฟังก์ชันนัล จะได้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่มีความแตกต่างกัน สำหรับฟังก์ชันนัล LDA แลตทิซพารามิเตอร์ในส่วนของความยาว ( $a$ ,  $b$  และ  $c$ ) ที่ได้ นั้น ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองที่สุด แต่ในส่วนของมุมนั้น ( $\beta$ ) เข้าใกล้  $90^\circ$  ซึ่งต่างจากการทดลอง ในทางกลับกันฟังก์ชันนัล GGA-PBE+U ได้มุม  $\beta$  ที่ใกล้เคียงกับการทดลอง แต่ด้านความยาวของโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด เหตุผลที่การคำนวณ Geometry optimixation ทำให้โครงสร้างที่คำนวณได้ต่างจากผลการทดลอง เนื่องจากโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์มีสมบัติเป็นของแข็ง ซึ่งไม่ควรจะขยับมาก เพราะทำให้โครงสร้างที่ได้ผิดเพี้ยนไปจากเดิมนั่นเอง

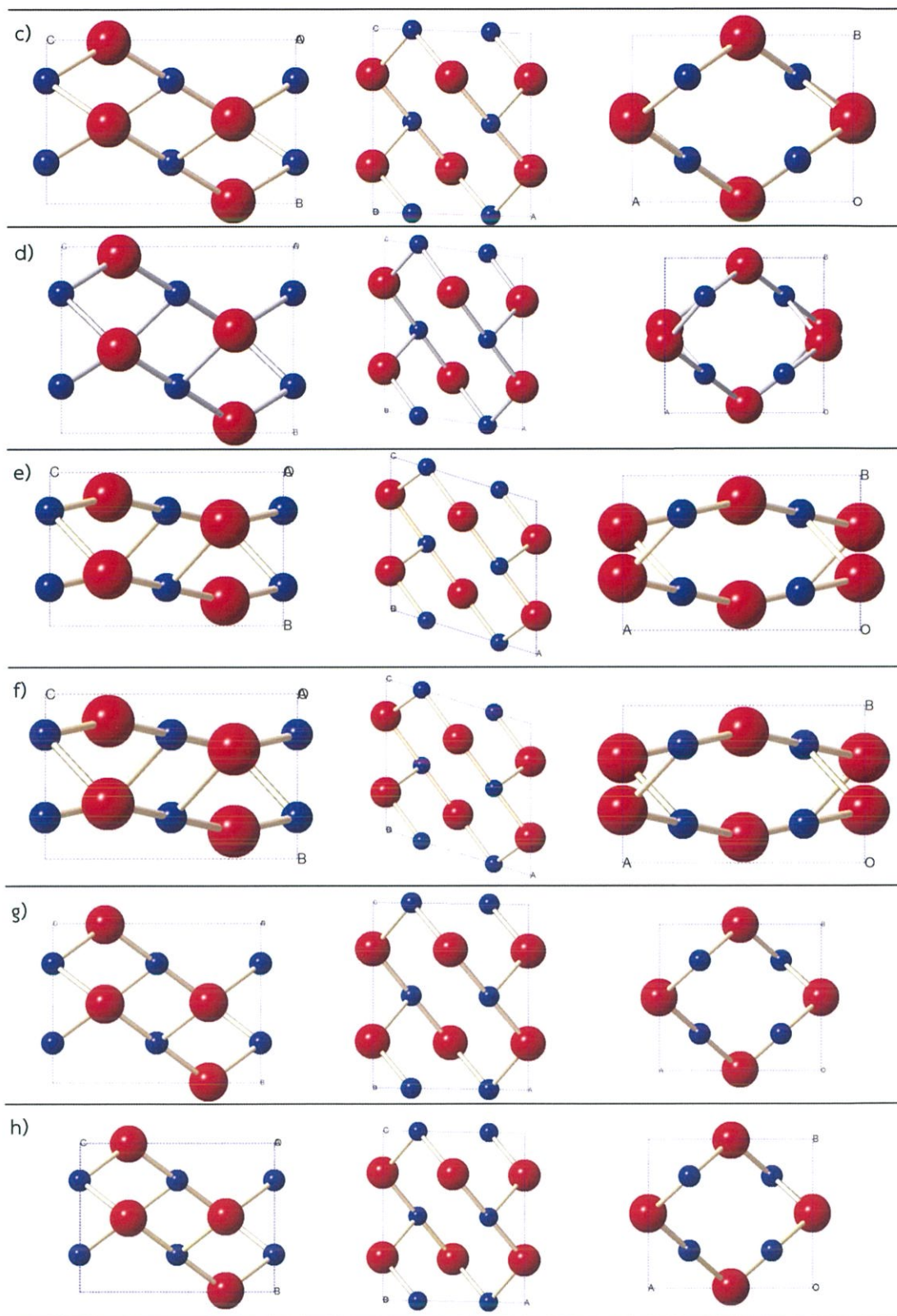
และเมื่อเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ระหว่างผลจากการใส่ Spin polarization แก่ โครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยการคำนวณด้วย VASP พบว่าขนาดแลตทิซพารามิเตอร์ มีความแตกต่างกันน้อยมาก

ตารางที่ 4.1 ตารางเปรียบเทียบพลังงานและโครงสร้างของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ที่แตกต่างกันจาก โปรแกรมและฟังก์ชันนัล เปรียบเทียบกับผลการทดลอง

ฟังก์ชันนัล	A (Å)	B (Å)	C (Å)	$\beta$ (°)	Cu-O (Å)	Volume(Å <sup>3</sup> )	
MS	LDA	4.67820	3.51530	5.38390	91.806	1.988	88.496
	GGA-PBE	4.15900	4.16920	5.17800	92.485	1.963	89.701
	GGA-PBE+U	4.23960	4.07940	5.16610	97.483	1.950	88.587
	HSE03	4.86130	3.02960	4.48730	107.131	1.970	68.223
	HSE06	4.87530	3.02790	4.8519	107.440	1.977	68.331
VASP	GGA-PBE	4.36675	3.93721	5.17604	90.995	1.961	88.977
	GGA-PBE +spin	4.36683	3.93933	5.17406	91.181	1.961	88.987
การทดลอง [12]	4.68370	3.42260	5.12880	99.540	-	-	



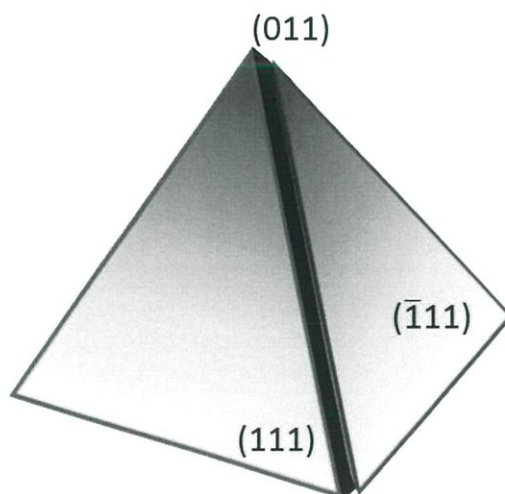
ภาพที่ 4.4 โครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ (a) ก่อนการคำนวณ และคำนวณด้วยฟังก์ชันนัลที่ต่างกัน โดย (b) MS: LDA (c) MS: GGA, (d) MS: GGA+U (e) MS: HSE03 (f) MS: HSE06 (g) VASP: GGA และ (h) VASP: GGA+spin ที่มุมมองต่างกัน โดยอะตอมคอปเปอร์และอะตอมออกซิเจน แสดงด้วยทรงกลมสีน้ำเงินและแดง ตามลำดับ



ภาพที่ 4.4 (ต่อ)

### 4.1.3 สมบัติของโครงสร้างทางพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

#### 4.1.3.1 ระบายที่เสถียรของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์



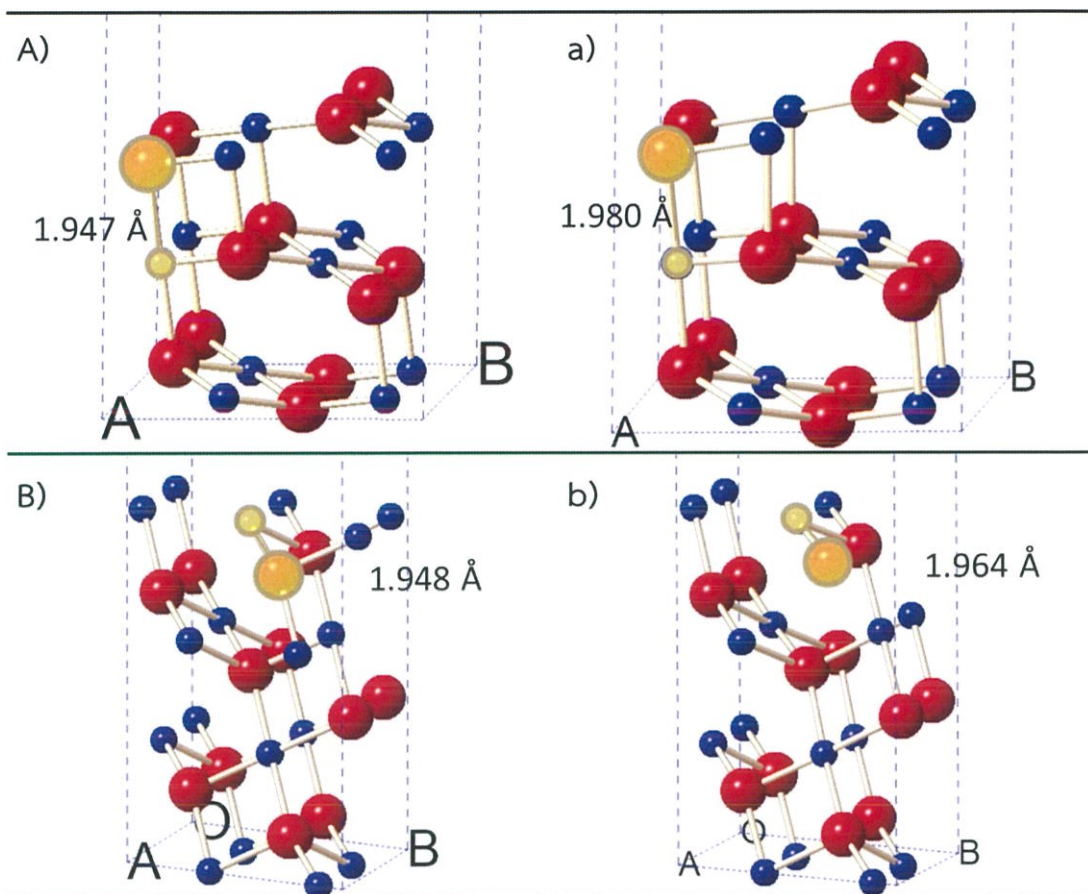
ภาพที่ 4.5 ลักษณะการเอียงระนาบที่สำคัญของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ทั้ง 3 ระนาบ

จากตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าระนาบที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำที่สุด ซึ่งเป็นระนาบที่มีความเสถียรทางพลังงานมากที่สุด คือระนาบ  $(\bar{1}11)$  โดยค่าพลังงานพื้นผิว ( $\gamma$ ) ที่คำนวณได้คือ  $0.46 \text{ eV/\AA}^2$  นอกจากนั้นแล้วระนาบที่มีพลังงานต่ำรองลงมาคือ ระนาบ  $(111)$  ด้วยค่า  $\gamma$  เท่ากับ  $0.61 \text{ eV/\AA}^2$  ในทางตรงกันข้าม ระนาบ  $(101)$  เป็นระนาบที่มีค่าพลังงานสูงที่สุด ด้วยค่า  $\gamma$  เท่ากับ  $1.64 \text{ eV/\AA}^2$  ซึ่งสามารถเรียงลำดับระนาบที่ความเสถียรจากมากไปหาน้อยของคอปเปอร์ออกไซด์ (ที่ทำการศึกษา) ได้แก่ ระนาบ  $(\bar{1}11)$ ,  $(111)$ ,  $(011)$  และ  $(101)$  อาจกล่าวได้ว่าในธรรมชาติระนาบพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่เกิดขึ้นมากที่สุดคือ ระนาบ  $(\bar{1}11)$  เนื่องจากมีความเสถียรทางพลังงานที่สุด

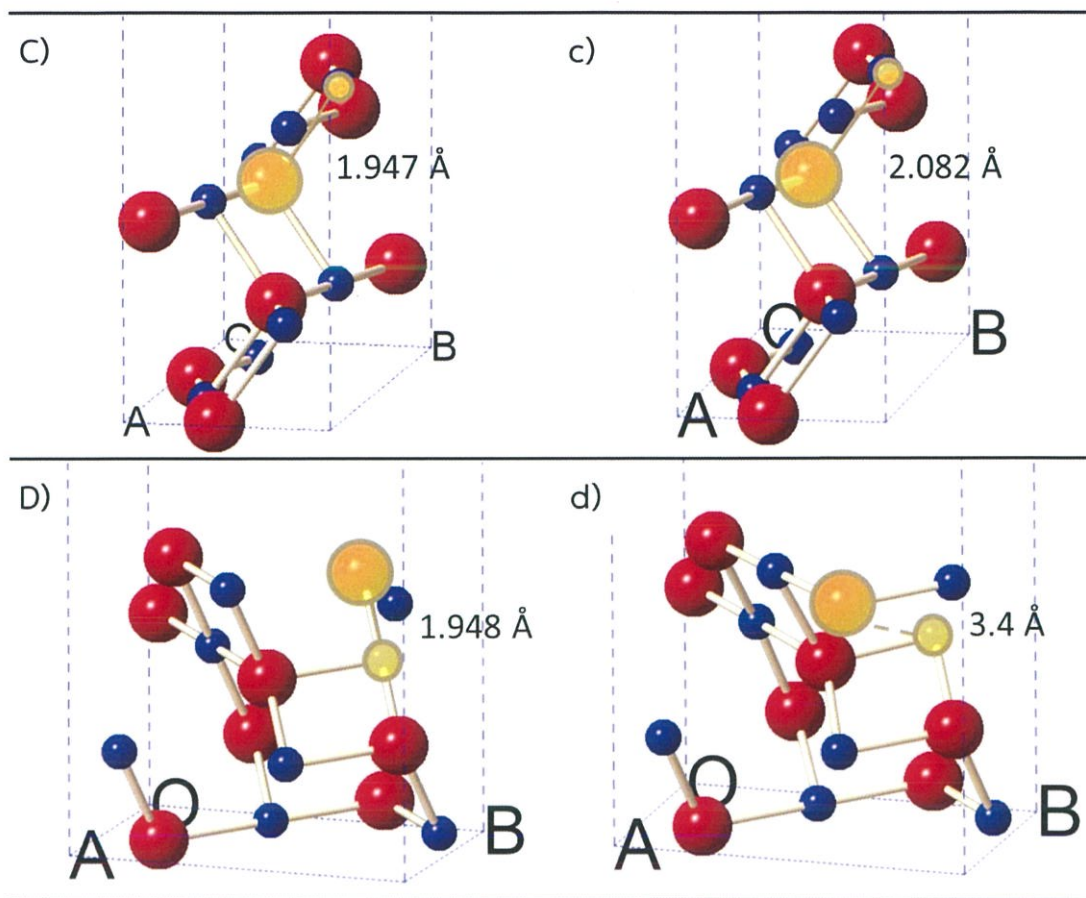
นอกจากนั้น ภาพที่ 4.6 แสดงรูประนาบต่างๆของคอปเปอร์ออกไซด์ก่อนและหลังการคำนวณด้วยโปรแกรม VASP โดยใช้ฟังก์ชัน GGA-PBE พบว่าเมื่อหลังการคำนวณระนาบ  $(111)$ ,  $(\bar{1}11)$  และ  $(101)$  มีลักษณะโครงสร้างที่ค่อนข้างเหมือนเดิม มีเพียงความยาวพันธะ Cu-O ระหว่างระนาบที่เปลี่ยนไปจากเดิมเล็กน้อย แต่สำหรับระนาบ  $(011)$  ดังแสดงในภาพที่ 4.8 (d) จะเห็นได้ว่าอะตอมออกซิเจนที่อยู่บนพื้นผิวด้านบนสุด (Top surface) ของระนาบด้านขวา มีการทำพันธะกับอะตอมออกซิเจนข้างเคียงที่เปลี่ยนไปจากเดิม คือ เมื่อผ่านการคำนวณพบว่าอะตอมออกซิเจนนั้นยังคงทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ในระนาบเดียวกันทางด้านหลัง แต่ไม่ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ในระนาบด้านล่างที่ติดกันแล้ว เปลี่ยนมาทำพันธะกับระนาบเดียวกันทางด้านข้างแทน

ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบพลังงานของแต่ละระนาบ

ระนาบ	ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบ		พลังงานรวม (eV)	พลังงานพื้นผิว (eV/Å <sup>2</sup> )
	ก่อนการคำนวณ	หลังการคำนวณ		
(111)	1.947	1.980	-114.24137	0.61
( $\bar{1}11$ )	1.948	1.964	-124.87126	0.46
(101)	1.947	2.082	-74.282245	1.64
(011)	1.948	3.400	-75.243955	1.44



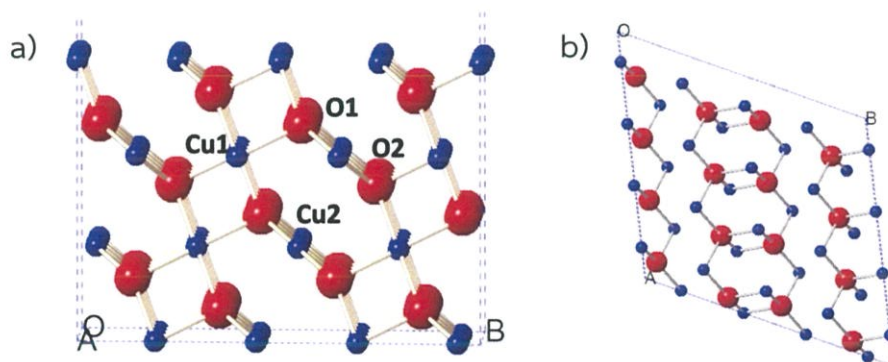
ภาพที่ 4.6 ระนาบที่สำคัญของคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งอักษรพิมพ์ใหญ่ หมายถึง โครงสร้างก่อนการคำนวณ และอักษรพิมพ์เล็ก หมายถึง โครงสร้างหลังการคำนวณ โดย (A,a) ระนาบ (111), (B,b) ระนาบ ( $\bar{1}11$ ), (C,c) ระนาบ (101) และ (D,d) ระนาบ (011) โดยอะตอมคอปเปอร์และอะตอมออกซิเจน ดังแสดงด้วยทรงกลมสีน้ำเงินและแดง ตามลำดับ



ภาพที่ 4.6 (ต่อ)

#### 4.1.3.2 ประเภทของอะตอมบนระนาบที่สำคัญ

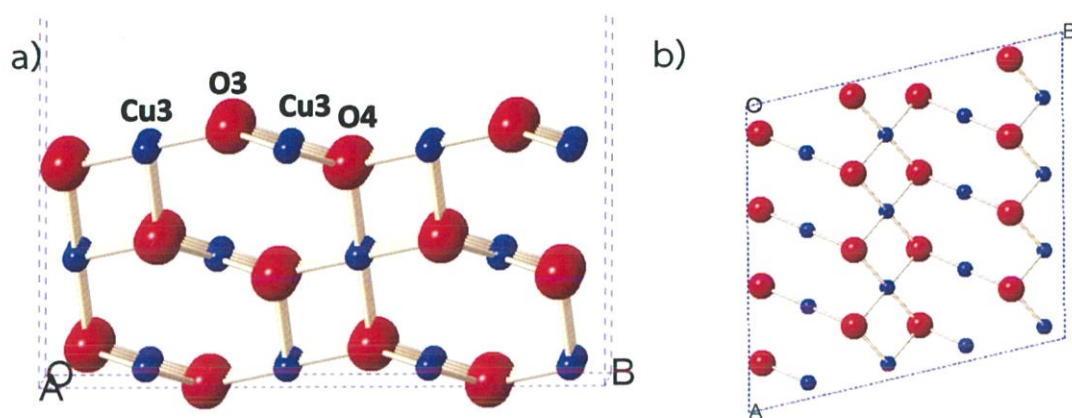
(1) ระนาบ  $(\bar{1}11)$



ภาพที่ 4.7 ลักษณะระนาบ  $(\bar{1}11)$  ที่ขนาดซูเปอร์เซลล์ 2x2 โดย (a) มุมมองด้านข้าง และ (b) พื้นผิวด้านบนสุดของระนาบ โดยอะตอมคอปเปอร์และอะตอมออกซิเจน แสดงด้วยทรงกลมสีน้ำเงินและแดง ตามลำดับ

จากภาพที่ 4.7 จะเห็นได้ว่าอะตอมออกซิเจนสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่ O1 คืออะตอมออกซิเจนที่ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ 4 อะตอม โดยทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ในระนาบด้านบน 3 อะตอม และระนาบด้านล่าง 1 อะตอม และอะตอม O2 ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ 4 อะตอมเช่นเดียวกัน แต่ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ในระนาบด้านบน 1 อะตอม และระนาบด้านล่าง 3 อะตอม ส่วนอะตอมคอปเปอร์ทำพันธะกับอะตอมออกซิเจน 4 อะตอม แต่สามารถแบ่งออกได้ 2 ประเภทเช่นกัน คือ Cu1 แต่ละพันธะทำมุมเท่ากัน ในขณะที่อะตอมประเภท Cu2 มุมระหว่างพันธะนั้นไม่เท่ากัน

(2) ระนาบ (111)



ภาพที่ 4.8 ลักษณะระนาบ (111) ที่ขนาดซูเปอร์เซลล์  $2 \times 2$  โดย (a) มุมมองด้านข้าง และ (b) พื้นผิวด้านบนสุดของระนาบ โดยอะตอมคอปเปอร์และอะตอมออกซิเจน แสดงด้วยทรงกลมสีน้ำเงินและแดง ตามลำดับ

ภาพที่ 4.8 บนระนาบ (111) มีอะตอมออกซิเจนที่ต่างกัน 2 แบบ นั่นคือ อะตอมออกซิเจนที่ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ในระนาบเดียวกัน 3 อะตอม และอะตอมคอปเปอร์ในระนาบด้านล่างที่ติดกันอีก 1 อะตอม ใช้สัญลักษณ์แทนว่า  $O_4$  ในขณะที่อะตอมออกซิเจนประเภทที่ 2 ทำพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ในระนาบเดียวกัน 3 อะตอมเท่านั้น ใช้สัญลักษณ์แทนว่า  $O_3$  จะเห็นได้ว่าอะตอมออกซิเจนประเภท  $O_3$  จะยกตัวสูงขึ้นจากพื้นผิวเมื่อเปรียบเทียบกับประเภท  $O_4$  ในขณะเดียวกันอะตอมคอปเปอร์บนระนาบนี้ก็สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทเช่นเดียวกัน นั่นคืออะตอมคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับอะตอมออกซิเจนบนระนาบเดียวกัน 4 อะตอม เรียกว่า  $Cu_4$  และอีกประเภทคืออะตอมคอปเปอร์ที่ทำพันธะกับอะตอมออกซิเจนประเภท  $O_3$  และ  $O_4$  อย่างละ 1 อะตอมบนระนาบเดียวกัน และ  $O_3$  ในระนาบด้านล่างที่ติดกัน 1 อะตอม เรียกว่า  $Cu_3$

โดยสามารถยืนยันประเภทของอะตอมออกซิเจนได้จากการคำนวณพลังงานในรูปแบบ Relative energy เพื่อเทียบกับพื้นผิวที่สมบูรณ์ พลังงานนั้นสามารถคำนวณได้จากการคำนวณตามสมการที่ 3.1 ในรูปของ ดังนี้

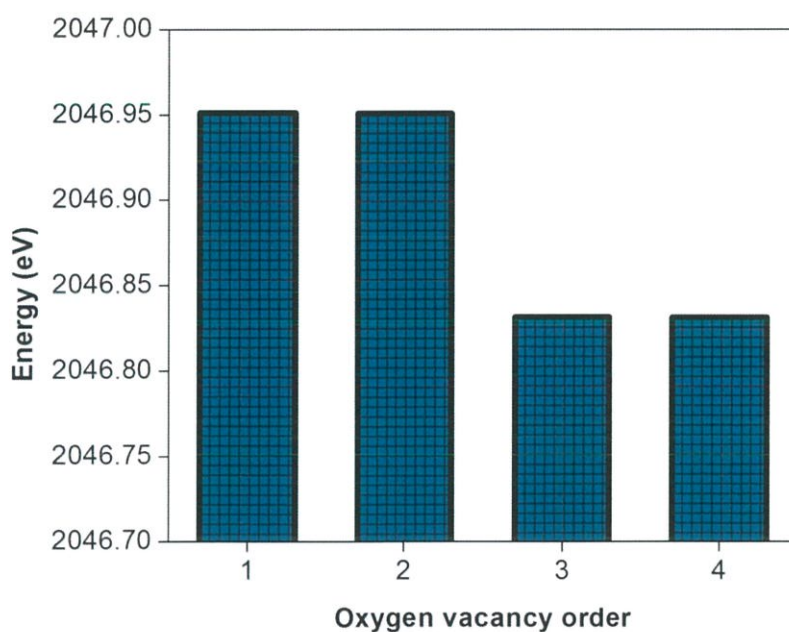
$$E(\text{eV}) = 27.2116 \times (E_{V_{\text{O}_n}} - E_{\text{perfect surface}}) \quad (4.1)$$

เมื่อ  $E_{V_{\text{O}_n}}$  คือ พลังงานรวมของช่องว่างอะตอมออกซิเจนตำแหน่งที่  $n$  ในหน่วยจูล (J)

$E_{\text{perfect surface}}$  คือ พลังงานรวมของระบบพื้นผิวสมบูรณ์ ในหน่วย J

27.2116 คือ การแปลงจากหน่วย J เป็น eV

จากการคำนวณด้วยสมการที่ 4.1 นั้น สามารถนำมาพล็อตกราฟได้ดังภาพที่ 4.9 จะเห็นว่าที่แต่ละตำแหน่งของช่องว่างอะตอมออกซิเจนนั้น มีพลังงานที่ต่างกันทั้งหมด 2 ค่า ได้แก่ 2046.951 และ 2046.831 eV ซึ่งเป็นการยืนยันว่าระนาบ (111) ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 2 ประเภทได้แก่  $\text{O}_4$  และ  $\text{O}_3$  ดังแสดงในตำแหน่งที่ 1 และ 2 และตำแหน่ง 3 และ 4 ตามลำดับ

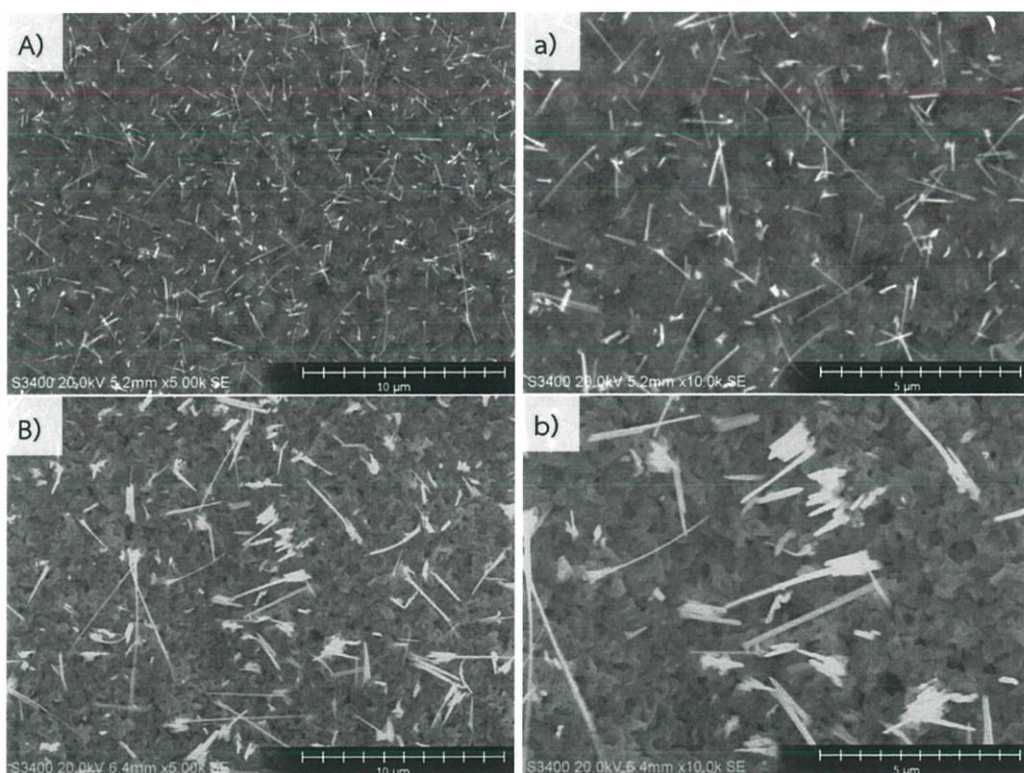


ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงค่าพลังงานรวมที่แต่ละตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนของระนาบ (111)

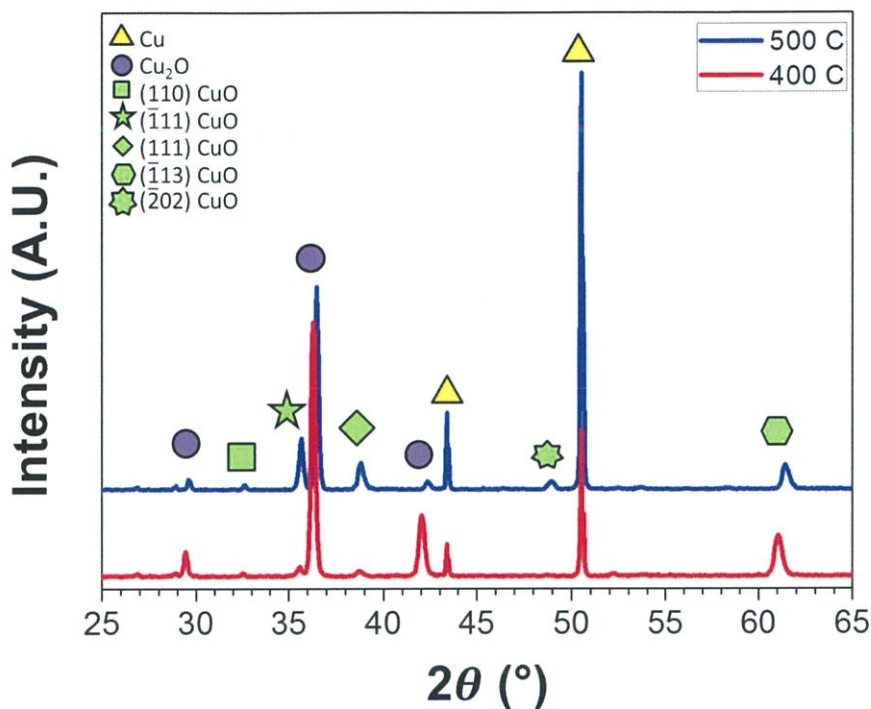
## 4.2 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

### 4.2.1 ผลของอุณหภูมิ

จากภาพที่ 4.10 (a) และ (b) ภาพถ่าย SEM ที่แสดงสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกันที่ 400 และ 500 °C ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400 °C มีขนาดของนาโนไวร์ที่ต่างจากที่ 500 °C อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่เกรนขยายตัวเนื่องจากความร้อน ทำให้ขอบเกรนมีขนาดเล็กลง ส่งผลให้การแพร่ของไอออนคอปเปอร์ช้าลง จึงมีโอกาสมำพันระกกับไอออนออกซิเจนที่อยู่ในระบบมากขึ้น ทำให้ขนาดของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่อุณหภูมิ 500 °C ใหญ่กว่าตัวอย่างที่ 400 °C ส่งผลให้ที่ 400 °C เมื่อนาโนไวร์มีขนาดเล็กลง จึงเป็นเหตุเป็นผลให้นาโนไวร์นั้นมีความหนาแน่นที่เพิ่มมากขึ้น โดยที่ความหนาแน่นของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C เท่ากับ  $205 \times 10^6$  และ  $77 \times 10^6$  แห่งต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ นอกจากความหนาแน่นแล้ว พบว่าลักษณะของนาโนไวร์ที่ได้นั้นมีความต่างกันด้วย โดยนาโนไวร์ที่อุณหภูมิ 500 °C นั้น มีค่าแอสเปกเรโช (Aspect ratio: อัตราส่วนความสูงต่อความกว้างของแท่งนาโนไวร์) ที่มากกว่าการสังเคราะห์ที่ 400 °C เท่ากับ 32.318 และ 16.875 ตามลำดับ



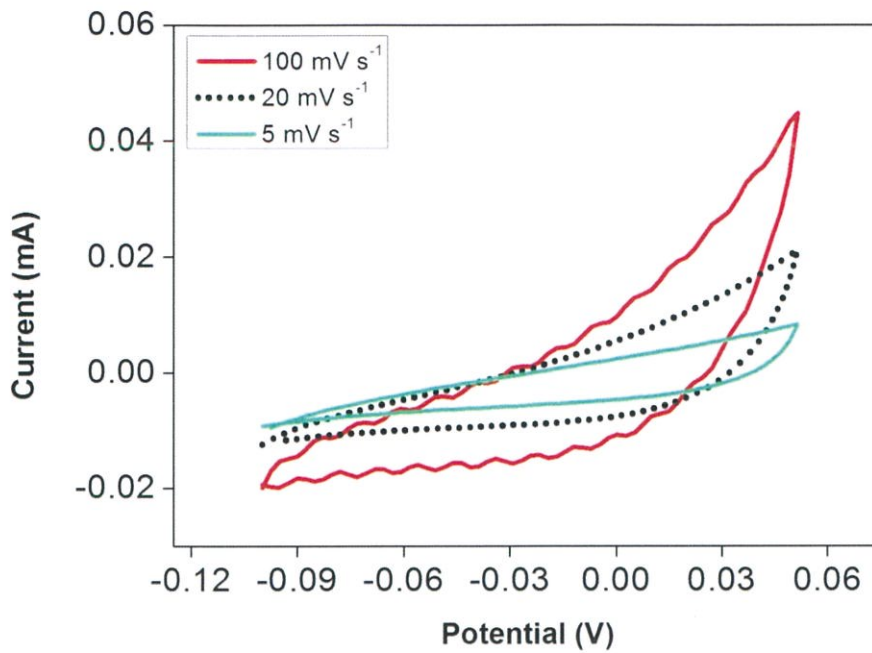
ภาพที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 500 °C โดยใช้อัตราการไหล 15 mL/min โดยอักษรพิมพ์ใหญ่และเล็กหมายถึงกำลังขยายต่ำและสูง ตามลำดับ



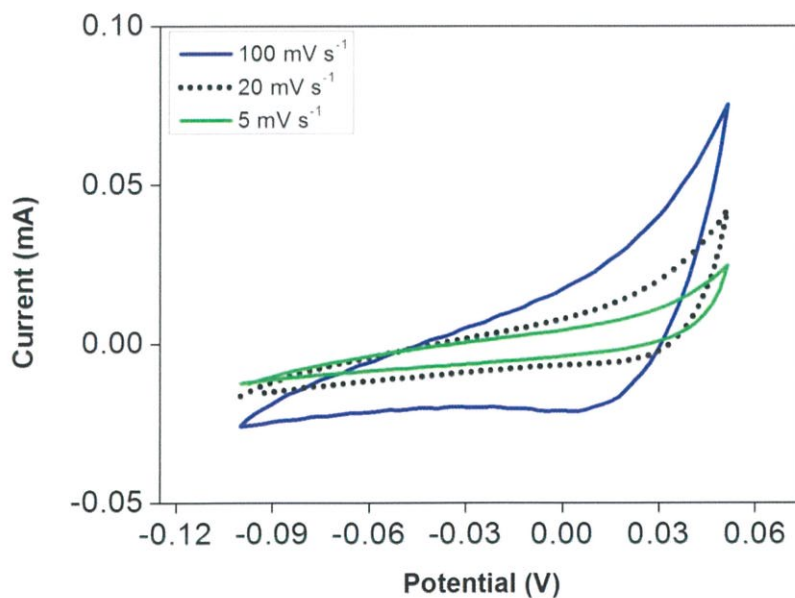
ภาพที่ 4.11 กราฟ XRD ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C

จากภาพที่ 4.11 แสดงโครงสร้างที่เปลี่ยนไปจากการเพิ่มอุณหภูมิการสังเคราะห์จาก 400 เป็น 500 °C พบว่ากราฟ XRD แสดงพีคของคอปเปอร์ (ที่ใช้เป็นแหล่งคอปเปอร์) และคอปเปอร์ออกไซด์ทั้งเฟส  $\text{Cu}_2\text{O}$  และ  $\text{CuO}$  โดยเมื่อยิ่งอุณหภูมิสูงขึ้นพีคคอปเปอร์จะน้อยลง เนื่องจากการใช้คอปเปอร์เพื่อโตเป็นคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ แต่จากกราฟ ที่อุณหภูมิ 500 °C แสดงพีค  $\text{Cu}$  ที่ตำแหน่ง 43.5 และ 50.5° ซึ่งมากกว่าที่อุณหภูมิ 400 °C เนื่องจากเกิดข้อผิดพลาดขึ้นกับตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ (ฟิล์มคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้บนแผ่นคอปเปอร์มีการยึดติดที่ไม่ดี ทำให้ฟิล์มบางส่วนหลุดร่อนออกมา ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่รังสีเอ็กซ์เรย์ในส่วนของแผ่นคอปเปอร์) จึงทำให้ผลที่ได้ไม่เป็นไปตามทฤษฎี จากกลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์ตามสมการที่ 2.1 และ 2.2 พบว่ายิ่งอุณหภูมิสูงขึ้น  $\text{Cu}_2\text{O}$  จะเปลี่ยนเป็น  $\text{CuO}$  มากยิ่งขึ้น นอกจากนั้นพบพีคที่ตำแหน่ง 32.7, 35.7, 38.9 และ 61.9° ซึ่งตรงกับระนาบ (110) ( $\bar{1}11$ ) (111) และ ( $\bar{1}13$ ) ของคอปเปอร์ออกไซด์ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าระนาบที่พบมากที่สุดคือ ( $\bar{1}11$ ) ซึ่งตรงกับผลที่ได้จากการคำนวณ

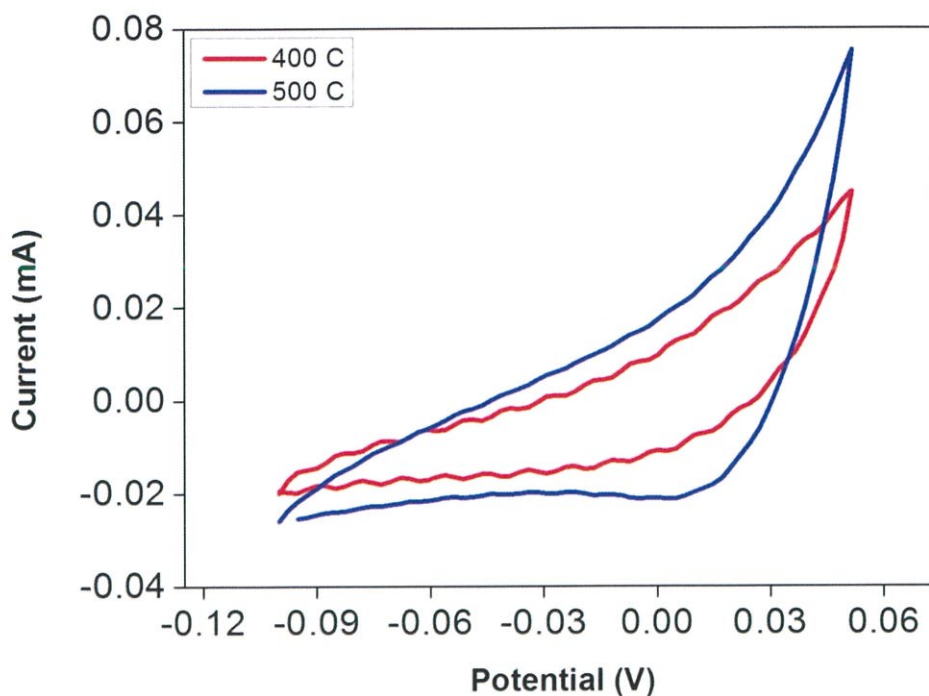
#### 4.2.2 การวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้าเคมี โดยเทคนิค CV



ภาพที่ 4.12 กราฟ CV ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่อัตราการสแกน 5, 20 และ 100  $\text{mV s}^{-1}$



ภาพที่ 4.13 กราฟ CV ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 °C ที่อัตราการสแกน 5, 20 และ 100  $\text{mV s}^{-1}$



ภาพที่ 4.14 กราฟ CV ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C ที่อัตราการสแกน 100  $\text{mV s}^{-1}$

จากภาพที่ 4.13 และ 4.14 แสดงกราฟ CV ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกัน ได้แก่ 400 และ 500 °C ตามลำดับ ที่แต่ละอัตราการสแกน 5, 20 และ 100  $\text{mV s}^{-1}$  ซึ่งเมื่อนำกราฟของทั้ง 2 อุณหภูมิ ที่อัตราการสแกน 100  $\text{mV s}^{-1}$  มาพล็อตรวมกัน แสดงในภาพที่ 4.15 พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 °C (แสดงด้วยกราฟสีน้ำเงิน) เท่านั้นที่แสดงออกซิเดชันพีค (Oxidation peak) ซึ่งแสดงถึงลักษณะของซูโดคาร์ปาซิเตอร์ ในช่วง -0.03 ถึง 0.03 V จากการเปลี่ยนแปลงของสมการดังนี้



นอกจากนั้นเมื่อเปรียบเทียบกันในส่วนของ ความหนาแน่นกระแสแอโนด (Anodic current density) พบว่าตัวอย่างที่ 500 °C มากกว่าตัวอย่าง 400 °C ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการเก็บประจุที่มากกว่า น่าจะเกิดจากการมีพื้นที่ผิวที่มากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM นั่นเอง

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและแนวทางการพัฒนา

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

#### 5.1.1 การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น

ในการเริ่มต้นการคำนวณจำเป็นต้องหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสม เพื่อใช้ในการคำนวณขั้นถัดไป โดยพารามิเตอร์ดังกล่าว ได้แก่ ENCUT คือ พลังงานคัทออฟของคลื่นระนาบ K-points คือ การแบ่งช่องกริดที่ใช้ในการคำนวณฟังก์ชันคลื่นในสามมิติ และ Scaling factor A คือ ขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์ของระบบในด้าน A พบว่าค่าที่เหมาะสมคือ 520 eV, 11x11x11 และ 4.77773 Å ตามลำดับ

ในการคำนวณโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ออกไซด์ มีข้อมูลพื้นฐานคือ ระบบผลึกโมโนคลินิก กลุ่มสเปซที่ 15 C2/c โดยทำการคำนวณด้วยแพ็คเกจและฟังก์ชันที่ต่างกัน ได้แก่ LDA, GGA-PBE, GGA-PBE+U, HSE03 และ HSE06 พบว่า โครงสร้างผลึกที่ได้จากการคำนวณมีความแตกต่างจากโครงสร้างเริ่มต้นในการคำนวณของทุกฟังก์ชัน

จากการคำนวณด้วยแพ็คเกจ VASP ฟังก์ชัน GGA-PBE เพื่อศึกษาระนาบดัชนีต่ำ (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), (101) และ (011) โดยกำหนดให้ความหนาแน่นสูงสุดเท่ากับ 15 Å พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ระนาบ ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) มีความเสถียรทางพลังงานมากที่สุด ด้วยค่าพลังงานพื้นผิว 0.46 eV Å<sup>-2</sup> ตามด้วยระนาบ (111) ซึ่งมีค่าพลังงานพื้นผิวเท่ากับ 0.61 eV Å<sup>-2</sup> โดยโครงสร้างหลังการคำนวณของทั้ง 2 ระนาบนั้น ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมากเท่าไร จะเปลี่ยนเพียงแค่วัสดุระหว่างชั้นอะตอมเท่านั้น

#### 5.1.2 การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์

การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคเทอร์มอลออกซิเดชัน ทำได้โดยการใช้แหล่งคอปเปอร์คือแผ่นคอปเปอร์ขนาด 1 ตารางเซนติเมตร ที่ผ่านการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 5 นาที มาเผาภายใต้บรรยากาศก๊าซโอโซน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาผลทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก และสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกัน

จากผลการวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่นของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์เท่ากับ  $205 \times 10^6$  และ  $77 \times 10^6$  แห่งต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ แต่ในทางกลับกันค่าแอสเพกเรโชเท่ากับ 16.875 และ 32.3181 ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ทางโครงสร้างผลึกด้วย XRD พบว่าระนาบที่พบมากคือ ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง นอกจากนี้สมบัติทางไฟฟ้าเคมี ได้รายงานอยู่ในรูปแบบกราฟ

CV พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แสดงพีครีดอกซ์เกิดขึ้น ซึ่งเป็นพีคที่บ่งบอกถึงความเป็นซูเปอร์คาร์ปาซิเตอร์ ประเภทซูโดคาร์ปาซิเตอร์นั่นเอง

## 5.2 แนวทางการพัฒนา

- 5.2.1 ฟังก์ชันนัลที่มีแนวโน้มให้โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณ สอดคล้องกับการทดลอง คือ GGA-PBE+U โดยแพ็คเกจ VASP
- 5.2.2 นอกจากการปรับฟังก์ชันนัลแล้ว ก่อนการคำนวณโครงสร้างผลกคอปเปอร์ออกไซด์ ควรจะคำนวณค่า Scaling factor ทั้ง 3 ทิศทางร่วมด้วย
- 5.2.3 ควรคำนวณคุณสมบัติทางไฟฟ้า เช่น DOS และ Band structure ของทั้งโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ และระนาบต่าง ๆ เพิ่มเติม
- 5.2.4 ในการคำนวณระนาบนั้น น่าจะมีการขยายขนาดซูเปอร์เซลล์เป็น 2x2 แต่ด้วยข้อจำกัดต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้จึงทำได้แค่ซูเปอร์เซลล์ 1x1 เท่านั้น
- 5.2.5 ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างอะตอมคาร์บอน (ตัวแทนของท่อนาโนคาร์บอน) กับพื้นผิวคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์เพิ่มเติม
- 5.2.6 วิธีการสังเคราะห์คอปเปอร์นาโนไวร์ให้มีความหนาแน่นที่ดี ร่วมกับค่าแอสเพกเรโชที่สูง
- 5.2.7 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและพลังงานของโลหะออกไซด์ชนิดอื่น เพื่อการประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฮบริดของซูเปอร์คาซิเตอร์

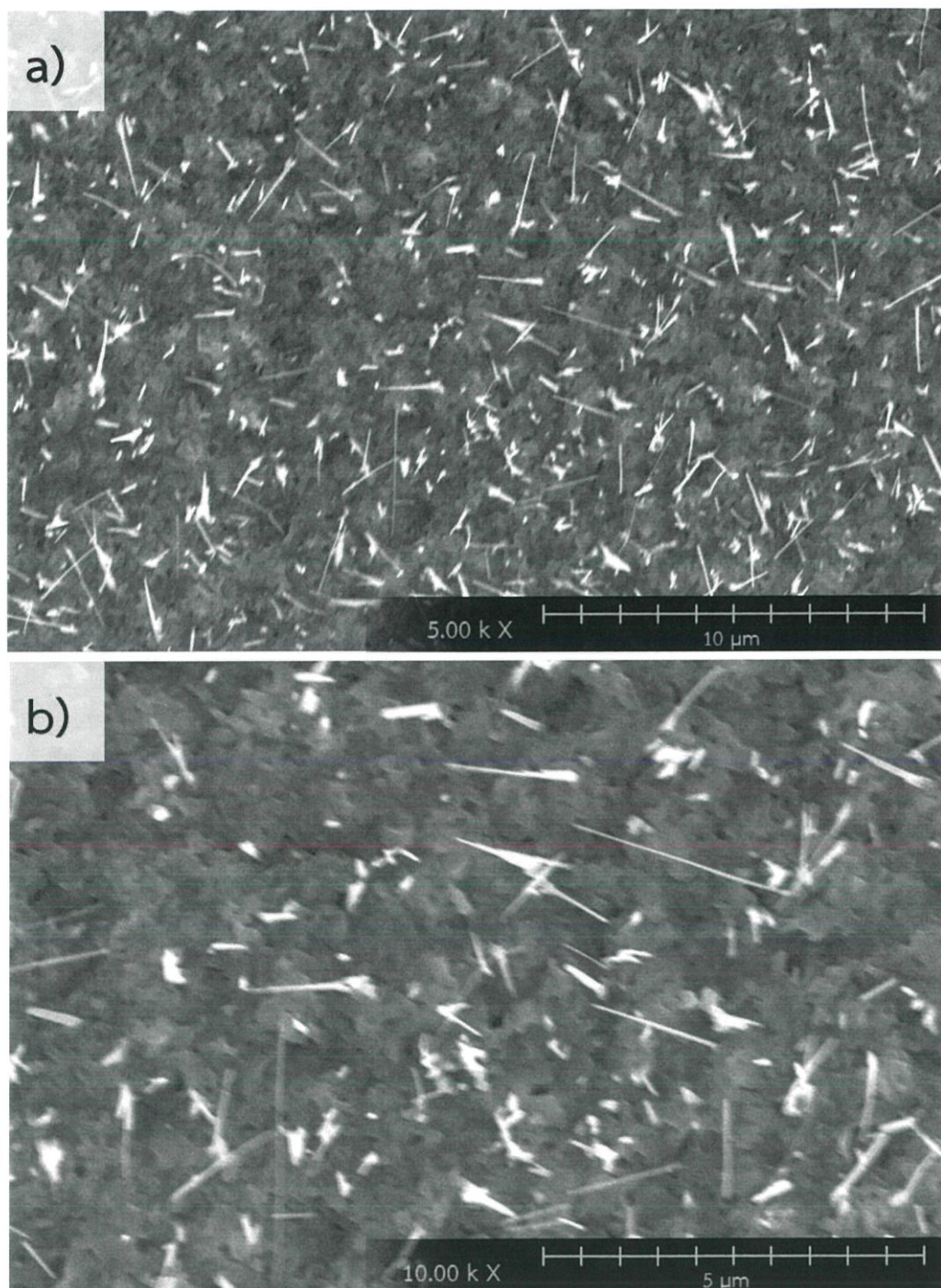
## บรรณานุกรม

- [1] ฉัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ. 2010. “Supercapacitors จากคาร์บอนแอโรเจล.” *Technology energy*. (37) : 64-67.
- [2] B. Vidyadharan, I. I. Misnon, J. Ismail, M. M. Yusoff, and et al, “High performance asymmetric supercapacitors using electrospun copper oxide nanowires anode.” *J. Alloys Compd.*, vol. 633, pp. 22–30, 2015.
- [3] J. Chen, Y. Huang, X. Zhang, and et al., “MnO<sub>2</sub> grown in situ on graphene CNTs as electrode materials for supercapacitors.” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 12680–12685, 2015.
- [4] Y. Pan, F. Zeng, Z. Huang, and et al., “A simple microexplosion synthesis of graphene-based scroll-sheet conjoined nanomaterials for enhanced supercapacitor properties.” *Electrochim. Acta*, vol. 172, pp. 71–76, 2015.
- [5] M. Li, M. Lu, L. Kong, and et al., “The synthesis of MWNTs / SWNTs multiple phase nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates.” *Materials Science and Engineer*, vol. 354, pp. 92–96, 2003.
- [6] S. Zhao, T. Liu, D. Hou, and et al., “Applied surface science controlled synthesis of hierarchical birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanoflowers for supercapacitor applications.” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, pp. 259–265, 2015.
- [7] J. S. Shaikh, R. C. Pawar, R. S. Devan, and et al., “Synthesis and characterization of Ru doped CuO thin films for supercapacitor based on bronsted acidic ionic liquid.” *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 2127–2134, 2011.
- [8] Y. Weng and N. Wu, “Containing hetero-dimensional carbon additives.” *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 69–73, 2013.
- [9] S. Sun, C. Li, D. Zhang, and et al., “Density functional theory study of the adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on CuO (111) surface.” *Applied surface science*, vol. 333, pp. 229–234, 2015.

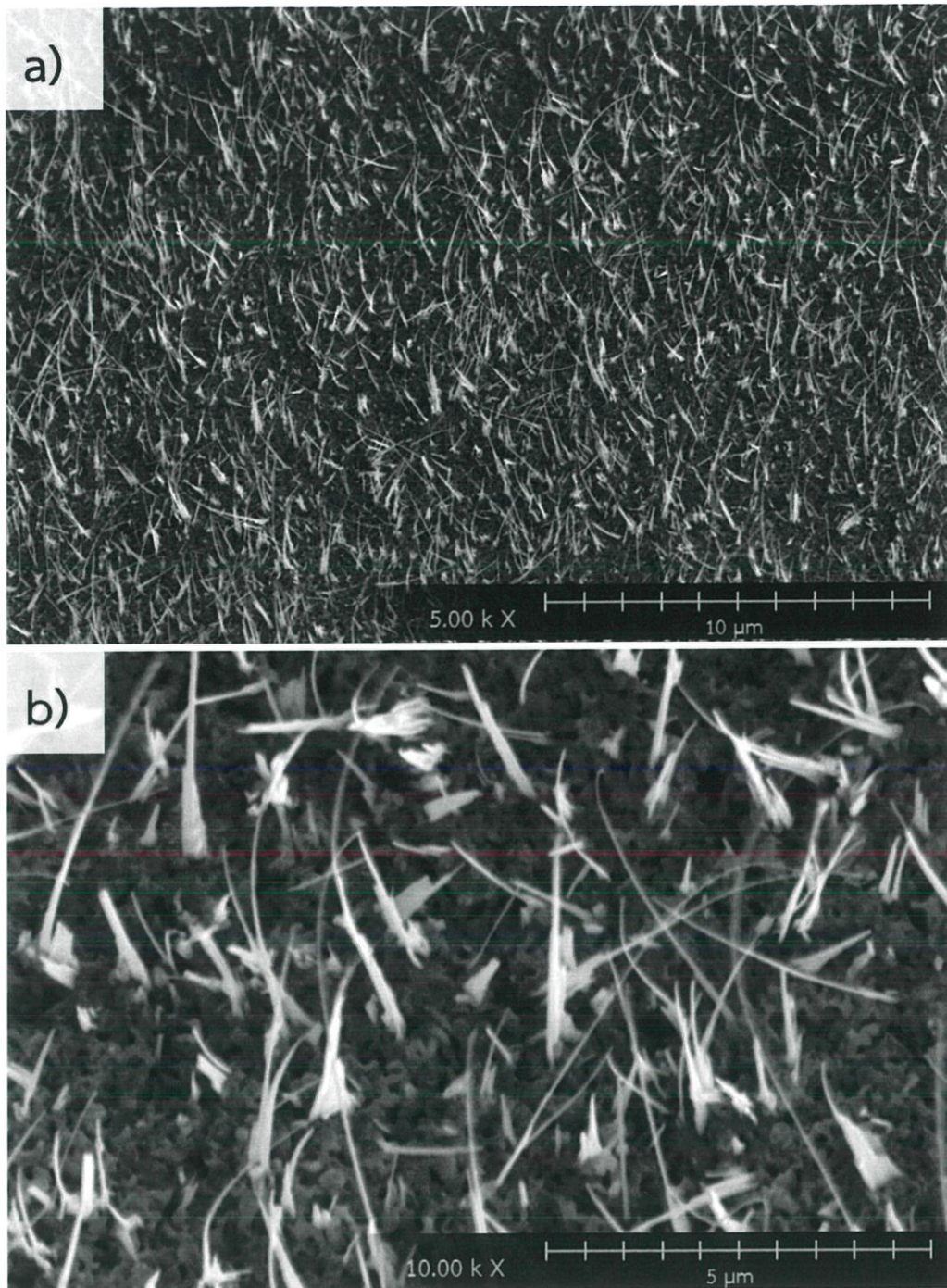
- [10] X. Jiang, T. Herricks, and Y. Xia, "CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air." *Nano letters*, vol. 12, pp. 1333-1338, 2002.
- [11] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, and et al., "Progress in materials science CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications." *Prog. Mater. Sci.*, vol. 60, pp. 208-337, 2014.
- [12] S. Asbrink, and L. J. Norrby, "A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional E.s.d.'s." *Acta cryst.*, pp. 8-15, 1969.
- [13] J. Hu, D. Li, J. G. Lu, and et al., "Effects on electronic properties of molecule adsorption on CuO surfaces and nanowires." *J. Phys. Chem. C*, vol. 40, pp. 17120-17126, 2010.
- [14] Y. Maimaiti, M. Nolan, and S. D. Elliott, "Reduction mechanism of the CuO (111) surface through surface oxygen vacancy formation and hydrogen adsorption." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 3036-3046, 2014.
- [15] R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, and et al., "Carbon nanotubes and its applications: A review." *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, vol. 2, pp. 17-27, 2009.
- [16] K. Capelle, 2006. "A bird's eye view of density-functional theory.", MI : Departamento de Física e Informatica Instituto de Física de Sao Carlos Universidade de Sao Paulo Caixa Postal 369, Sao Carlos, Brazil.
- [17] C. T. O, A. Sharma, M. Varshney, T. Ha, and K. Chae, "X-ray absorption spectroscopy study and photocatalyst application of CuO and Cu<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O nanoparticles." *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, pp. 1148-1155, 2015.
- [18] E. Sbpmat and C. Jordão, "Enhanced ferromagnetism in CuO nanowires on the top of CuO nanograins." *J. Appl. Phys.*, vol. 114, pp.173907, 2013.
- [19] Y. Chen, F. Meng, H. Yu, and et al., "Sonochemical synthesis and ppb H<sub>2</sub>S sensing performances of CuO nanobelts." *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 176, pp. 15-21, 2013.

- [20] L. Arfaoui, S. Kouass, H. Dhaouadi, and et al., “Characterization and adsorption performance of Pb (II) on CuO nanorods synthesized by the hydrothermal method.” *Materials Research Bulletin*, vol. 70, 2015.
- [21] Y. Liu, Y. Qiao, W. Zhang, and et al., “Facile fabrication of CuO nanosheets on Cu substrate as anode materials for electrochemical energy storage.” *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 208–215, 2014.
- [22] K. Mageshwari and R. Sathyamoorthy, “Flower-shaped CuO nanostructures: synthesis , characterization and antimicrobial activity.” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1–6, 2013.
- [23] T. Jiang, Y. Wang, D. Meng, and et al., “Superlattices and microstructures facile synthesis and photocatalytic performance of self-assembly CuO microspheres.” *SUPERLATTICES Microstruct.*, vol. 85, pp. 1–6, 2015.
- [24] R. Zhang, H. Liu, B. Wang, and et al., “Applied Surface Science Adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on CuCl (111) surface: A density functional theory study.” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 1, pp. 408–413, 2011.
- [25] V. Oison, H. Ouali, C. Lambert-Mauriat, and et al., “Experimental and ab initio study of the O<sub>3</sub> detection at the CuO (111) surface.” *Surf. Sci.*, vol. 622, pp. 44–50, 2014.
- [26] W. Xiang, J. Liu, M. Chang, and et al., “The adsorption mechanism of elemental mercury on CuO (110) surface.” *Chem. Eng. J.*, vol. 200–202, pp. 91–96, 2012.
- [27] The role of chemical in history (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ เมษายน 2559. เข้าถึงได้จาก <http://itech.dickinson.edu/chemistry/wp-content/uploads/2008/04/7071258-0-large.jpg>

ภาคผนวก ก การสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ โดยใช้  
แหล่งกำเนิดคอปเปอร์เป็นแผ่นคอปเปอร์ที่เคลือบด้วยชั้นกราฟีน



ภาพที่ ก.1 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์บนแหล่งคอปเปอร์ คือ แผ่นคอปเปอร์ที่เคลือบด้วยชั้นกราฟีน ซึ่งใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์คือ อุณหภูมิ 400 °C และอัตราการไหลของก๊าซเป็น 15 mL/min โดย (a) ภาพกำลังขยายต่ำ และ (b) ภาพกำลังขยายสูง



ภาพที่ ก.2 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่สังเคราะห์บนแหล่งคอปเปอร์ คือ แผ่นคอปเปอร์ที่เคลือบด้วยชั้นกราฟีน ซึ่งใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์คือ อุณหภูมิ 500 °C และอัตราการไหลของก๊าซเป็น 15 mL/min โดย (a) ภาพกำลังขยายต่ำ และ (b) ภาพกำลังขยายสูง

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล (ภาษาไทย)	นางสาว ศรานันท์ เจริญเมธาวงศ์
ชื่อ-สกุล (ภาษาอังกฤษ)	Ms. Saranunt Teanmetawong
วัน-เดือน-ปีเกิด	13 พฤศจิกายน พ.ศ. 2536
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ที่อยู่ปัจจุบัน	36/146 หมู่บ้าน คุณาลัยปิ่นเกล้า หมู่ที่ 3 เขต ทวีวัฒนา แขวง ทวีวัฒนา จังหวัดกรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10170
ประวัติการศึกษา	ปีการศึกษา 2554 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษา ที่โรงเรียนมัธยมวัดนายโรง สายการเรียน วิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ ปีการศึกษา 2558 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (ว.ศ.บ.) วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้า ลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประวัติการทำงาน	ปีการศึกษา 2557 วิจัยด้าน Preparation of dye sensitised solar cell using TiO <sub>2</sub> electrode mixed with inorganic nanotube ณ National Institute of Technology, Kitakyushu College, Japan